



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

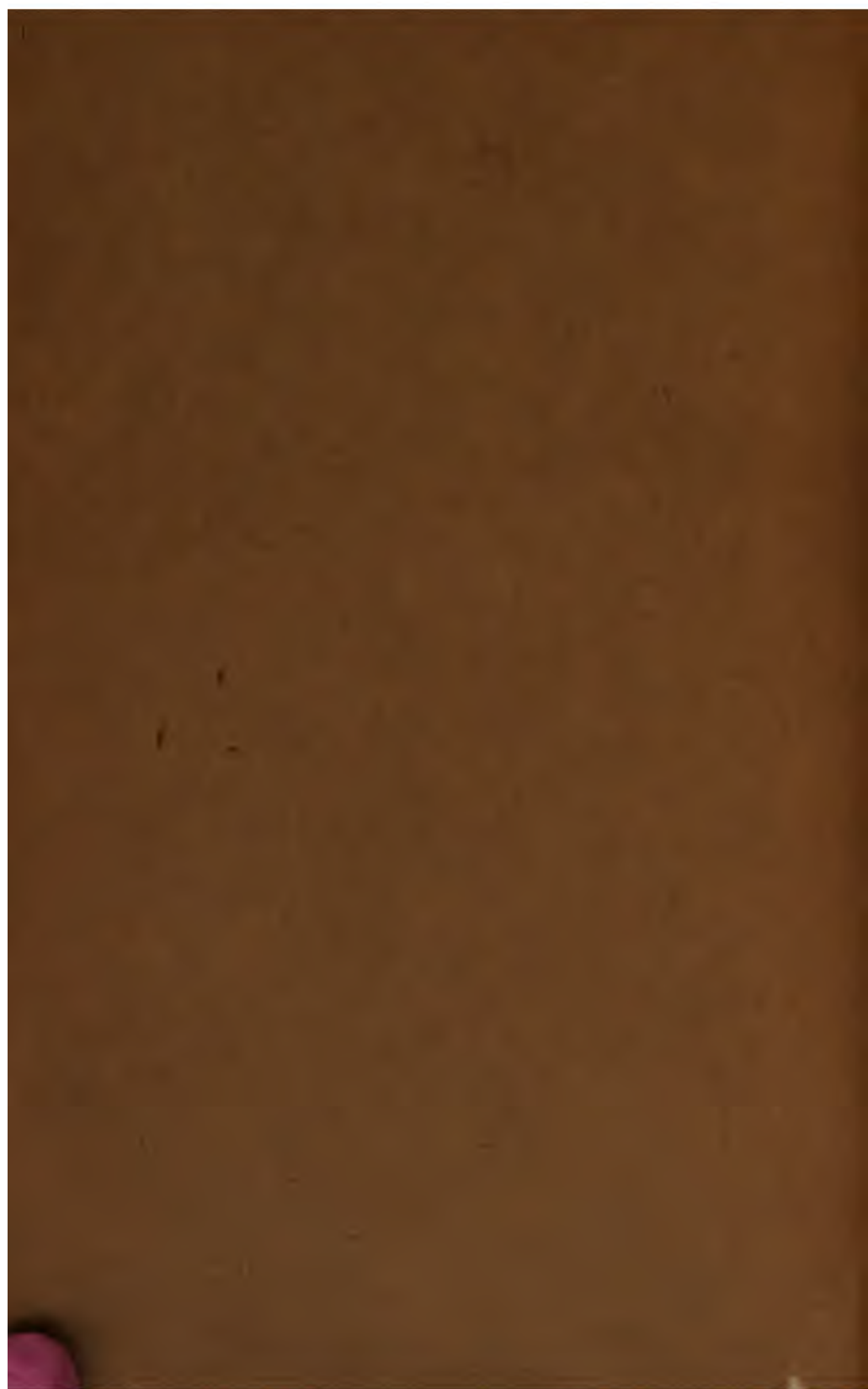
## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



*BOSTON*  
*MEDICAL LIBRARY*  
*8 THE FENWAY*





13. Nov. 7. 15

6-

# **Jahresbericht** der **Pharmacie**

herausgegeben

vom

**Deutschen Apothekerverein.**

Bearbeitet

von

**Dr. Heinr. Beckurts,**

ordentl. Professor der pharmaceutischen Chemie und Pharmakognosie an der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

**W. W. Weichelt,**

Korps-Stabapotheker a. D. in Koblenz.

---

**31. Jahrgang, 1896.**

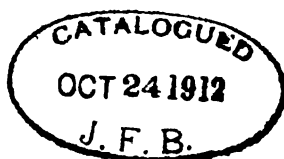
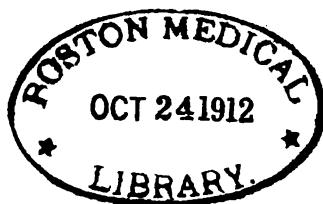
(Der ganzen Reihe 56. Jahrgang.)

---

**Göttingen**

**Vandenhoeck & Ruprecht**

**1898.**



Am 7. April starb in seiner Vaterstadt Rostock  
unerwartet im Alter von 62 Jahren

## Georg Dragendorff,

vormals Professor der Pharmacie und Director des  
pharmaceutischen Instituts der Universität Dorpat.

Der Name des Verstorbenen ist mit diesem Jahres-  
bericht eng verknüpft, dessen Herausgeber er in den  
Jahren 1874 bis 1879 gewesen ist, so dass es mir als  
seinem Nachfolger in diesem Amte als eine Pflichtver-  
säumniss erscheinen würde, wenn ich nicht auch an  
dieser Stelle den Lesern des Jahresberichts Kenntniss  
von dem Verluste gäbe, welchen die Pharmacie durch  
das Ableben dieses zu ihren hervorragendsten Vertre-  
tern zählenden Mannes erlitten hat. Sein Name wird  
stets als derjenige eines um die wissenschaftliche Phar-  
macie hoch verdienten Mannes und rastlosen Förderers  
der pharmaceutischen Chemie, Pharmakognosie und  
chemischen Toxikologie genannt werden.

Ehre dem Andenken dieses vortrefflichen Mannes!  
Braunschweig im April 1898.

H. Beckurts.





## **Vorwort.**

---

Bei Bearbeitung des vorliegenden Jahresberichts ist die im vorjährigen Bericht gewählte Eintheilung beibehalten worden. Für die mir bei Fertigstellung desselben auch in diesem Jahre durch Herrn Corpstabsapothekers a. D. W. Weichelt zu Coblenz zu Theil gewordene Unterstützung sage ich demselben an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank, welchen ich auch Herrn Apotheker Frerichs für seine Mühewaltungen ausspreche.

Braunschweig, im April 1898.

H. Beckurts.

# Inhaltsübersicht.

	Seite
<b>I. Pharmakognosie</b> . . . . .	1
<b>A. Allgemeines</b> . . . . .	1
<b>B. Drogen des Pflanzenreichs</b> . . . . .	26
<p> Abietineae 26. Acanthaceae 84. Amaryllidaceae 85. Anacardiaceae 86. Anonaceae 88. Apocynaceae 89. Aquifoliaceae 42. Artocarpeae 46. Asclepiadaceae 47. Aurantaceae 48. Berberidaceae 50. Bixaceae, Borrachineae 52. Bromeliaceae, Burseraceae 54. Buxaceae, Cactaceae 58. Caesalpiniaceae 61. Cannabineae 67. Celastraceae, Caprifoliaceae 69. Clusiaceae 70. Combretaceae 72. Compositae 73. Connaraceae 79. Convolvulaceae 80. Cruciferae 81. Cucurbitaceae 84. Cupressineae 85. Cupuliferae 88. Cycadaceae 89. Diosmaceae, Dioscoreaceae 90. Dipterocarpaceae 91. Ericaceae 93. Erythroxylaceae 94. Euphorbiaceae 96. Filices 99. Fungi 102. Geraniaceae, Gramineae 109. Haloragaceae. Hamamelidaceae 113. Hernandiaceae, Iridaceae 119. Labiatae 120. Laurineae 124. Lichenes 129. Liliaceae 130. Linaceae, Loganiaceae 133. Lythraceae, Magnoliaceae 138. Malvaceae 140. Meliaceae 141. Menispermaceae 143. Mimosaceae 145. Monimiaceae, Moraceae 148. Myricaceae, Myristicaceae 149. Myrtaceae 150. Nyctagineae 154. Oleaceae 155. Orchidaceae 156. Orobanchaceae, Oxalidaceae 157. Palmae 158. Papaveraceae 161. Papilionaceae 168. Piperaceae 179. Plantaginaceae 182. Plumbaginaceae, Portulaccaceae, Polygalaceae 183. Polygonaceae 184. Pomaceae, Rhizophoraceae, Proteaceae 185. Ranunculaceae 187. Resedaceae, Rhamnaceae 190. Rosaceae 192. Rubiaceae 194. Rutaceae 203. Salvadoraceae 213. Sapindaceae, Sapotaceae 214. Scrophulariaceae 215. Solanaceae 217. Sterculiaceae 222. Ternströmiaceae 231. Thymelaceae 232. Tiliaceae, Trochadendraceae, Ulmaceae 233. Urticaceae 239. Verbenaceae, Violaceae, Winteraceae 240. Zygophyllaceae 241. </p>	
<b>C. Drogen des Thierreichs</b> . . . . .	243
<b>II. Pharmaceutische Chemie</b> . . . . .	246
<b>A. Allgemeiner Theil</b> . . . . .	246
<p> Allgemeines 246. Chemische Apparate 309    Pharmaceutische Apparate 317. </p>	
<b>B. Specieller Theil</b> . . . . .	327
<b>a. Nichtmetalle und deren anorganische Verbindungen</b> . . . . .	327
<p> Argon und Helium 327. Sauerstoff 328. Chlor, Brom, Jod 331. Schwefel 335. Stickstoff, Phosphor 337. Arsen 338. Antimon 340. Wismuth 341. Bor 344. </p>	

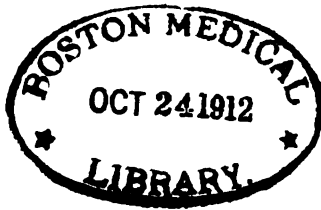
# Inhaltsübersicht.

VII

	Seite
<b>b. Metalle und deren anorganische Verbindungen . . . . .</b>	<b>344</b>
Kalium 344. Natrium, Ammonium 346. Calcium,	
Baryum 347. Magnesium 348. Aluminium, Eisen 349.	
Uran, Zink 351. Quecksilber 352.	
<b>3. Organische Verbindungen . . . . .</b>	<b>354</b>
<b>I. Methanderivate . . . . .</b>	<b>354</b>
a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen .	354
b. Einsäurige Alkohole, Aether und zugehörige Ver-	
bindungen . . . . .	362
c. Zweisäurige Alkohole . . . . .	364
d. Dreisäurige Alkohole . . . . .	364
e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$ , Ester, Aldehyde u.	
Ketone . . . . .	367
f. Säuren der Formel $C_nHO_{2n-3}$ , $C_nH_{2n-2}O_4$ u. s. w. .	382
g. Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	387
h. Ester höherer organischer Säuren (Fette) . . . . .	397
i. Aminbasen . . . . .	394
k. Cyanverbindungen . . . . .	395
l. Derivate der Kohlensäure und des Harnstoffs . . . . .	395
m. Kohlehydrate . . . . .	400
<b>II. Organische Verbindungen mit geschlossener</b>	
<b>Kohlenstoffkette. . . . .</b>	<b>406</b>
1. Benzolderivate . . . . .	406
a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben . . . .	406
b. Phenole und zugehörige Verbindungen . . . . .	409
c. Alkohole, Säuren und zugehörige Verbindungen . .	419
2. Verbindungen mit zwei oder mehreren	
Benzolkernen . . . . .	433
<b>III. Chinolinbasen . . . . .</b>	<b>434</b>
<b>IV. Aetherische Oele und Riechstoffe . . . . .</b>	<b>437</b>
<b>V. Alkaloide . . . . .</b>	<b>476</b>
<b>VI. Bitterstoffe und Glykoside . . . . .</b>	<b>509</b>
<b>VII. Leimsbstanzen, Eiweissstoffe und Fer-</b>	
<b>mente . . . . .</b>	<b>517</b>
<b>VIII. Farbstoffe . . . . .</b>	<b>536</b>
<b>III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate . . . . .</b>	<b>542</b>
<b>IV. Galenische Präparate . . . . .</b>	<b>559</b>
Allgemeines 559. Aquae 562. Bacilli, Bougies, Stili 565.	
Capsulae 566. Chartae, Collodium 568. Decocta, Infusa,	
Emplastra 569. Emulsiones 570. Extracta 571. Li-	
quores, Olea 593. Pastilli, Tablettae 595. Pilulae 598.	
Pulveres, Sirupi 602. Species, Spiritus 604. Suppo-	
sitoria 605. Tincturae 606. Unguenta 612. Vina, Ver-	
bandgegenstände 621.	

**VIII****Inhaltsübersicht.**

	Seite
<b>V. Medicinische Chemie . . . . .</b>	<b>630</b>
<b>VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel und der Gebrauchsgegenstände . . . . .</b>	<b>645</b>
<b>A. Allgemeiner Theil . . . . .</b>	<b>645</b>
<b>B. Specieeller Theil . . . . .</b>	<b>654</b>
Milch 654. Käse 681. Butter 685. Fette und Oele 695. Wachs 711. Eier 712. Fleisch, Fleischwaaren 713. Con- serven und Conservierungsmittel 721. Getreide, Mehl, Brod, Backwaaren 725. Honig 733. Fruchtsäfte 736. Zucker und andere Süsstoffe 741. Cacao, Chocolate 645. Kaffee 747. Thee 752. Gewürze 755. Essig 766. Bier 768. Wein 772. Spirituosen 789. Wasser 796. Mineral- wasser 819. Verbrauchsgegenstände 822.	
<b>VII. Toxikologische Chemie . . . . .</b>	<b>828</b>
<b>Litteratur . . . . .</b>	<b>857</b>
a) Zeitschriften . . . . .	857
b) Einzel-Werke . . . . .	859
<b>Autorenverzeichniss . . . . .</b>	<b>862</b>
<b>Sachregister . . . . .</b>	<b>872</b>



## I. Pharmakognosie.

### A. Allgemeines.

R. von Wettstein<sup>1)</sup> macht in einem Aufsätze, welcher betitelt ist „Die Pharmakognosie und die moderne Pflanzensystematik“ der Pharmakognosie den Vorwurf, dass sie die ehemals innigen *Beziehungen zwischen der Arzneimittellehre und der Pflanzensystematik* durch Ausserachtlassen neuerer Bestrebungen in der systematischen Botanik beeinträchtigt habe. In der Pharmakognosie werden, wie von Wettstein ausführt, noch heute zur Bezeichnung der Drogen liefernden Pflanzen gewisse systematische Sammelnamen benutzt, trotzdem die Systematik schon längst nachgewiesen hat, dass diese Namen entweder ganze grosse Formenkreise oder wenigstens nicht scharf gekennzeichnete Formen bezeichnen; so z. B. *Tilia grandifolia* und *T. parvifolia*, *Thymus Serpyllum* und *Ononis spinosa*, *Potentilla Tormentilla* und *Viola tricolor*. Wenn nun in bestimmten Fällen ein ehemals als Art aufgefasster Typus infolge der Erkennung morphologischer Verschiedenheiten seiner Vertreter neuerdings in verschiedene, ebenfalls als Arten benannte Formen zerlegt wird, so können die alten Artbegriffe auch in der Pharmakognosie nicht beibehalten werden. Denn trotz der manchmal sehr grossen morphologischen Aehnlichkeit der einzelnen Formen können diese doch chemisch grundverschieden sein. Durch Nichtachtung dieser im Pflanzenreich erwiesenermaassen häufig bestehenden Verhältnisse wird unberechtigtweise der Werth mancher Droge sinken — in anderen Fällen, z. B. bei narkotischen Gewächsen, kann durch die Verschmelzung chemisch differenter Formen direct eine Gefahr heraufbeschworen werden. So erscheint die Forderung v. Wettstein's nicht unberechtigt, die Pharmakognosten möchten in Zukunft die von der systematischen Botanik innerhalb der „offizinellen“ Pflanzenarten unterschiedenen engeren Formenkreise mehr als bisher beachten und weiterhin diese Arten auf ihren Polymorphismus und auf die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Formen untersuchen.

1) Zeitschr. d. allg. österr. Ap.-Ver. 1896, No. 2.

Ueber die *chemischen Vorgänge bei der Gewinnung von Drogen* veröffentlichte K. Dieterich<sup>1)</sup> eine Arbeit. Nach einigen Bemerkungen über die Bedeutung und richtige Schreibweise des Wortes Droge hebt Verf. den Widerspruch hervor, der darin besteht, wenn man von frischen Drogen als von getrockneten, also durchaus nicht mehr frischen Substanzen spricht. Er theilt je nach der Behandlung, welche unsere arzneilichen Rohstoffe erfahren, die Drogen in folgende Abtheilungen ein: Solche, die überhaupt nicht getrocknet werden, sondern frisch wirksam sind, dann solche, welche der Haltbarkeit wegen getrocknet werden, und bei denen sich während des Trocknens ein chemischer Process vollzieht, dann solche, bei denen das Trocknen nicht nur die Conservirung, sondern auch das Entstehen bzw. die Zunahme wirksamer Bestandtheile bedingen soll, und endlich solche, denen neben dem Trocknen eine noch weitergehende technische Behandlung zu Theil wird, theils zur Erhöhung des Gehaltes an wirksamen Bestandtheilen, theils zur Bildung derselben. Für die erste Klasse von Drogen schlägt Dieterich die Bezeichnung primäre, für die folgenden die Bezeichnung sekundäre, tertiäre und quartäre Drogen vor, je nachdem dieselben nur getrocknet werden oder neben dem Trocknen ein chemischer Process von mehr oder weniger grosser Wichtigkeit für den Werth der Droge stattfindet.

Diese chemischen Vorgänge sind es, welche Dieterich an der Hand einiger gut gewählter Beispiele eingehender behandelte, namentlich in der Absicht, zu fortlaufenden Studien pharmakochemischer Art durch Vergleiche von frischen und getrockneten pflanzlichen Producten anzuregen. Von allgemeinen chemischen Processen, wie sie sich fast immer beim Trocknen pflanzlicher Rohstoffe bemerkbar machen, sind in erster Linie die Farbenveränderungen zu beobachten. Die chlorophyllhaltigen Theile werden braun, die Rinden, Wurzeln und Wurzelstöcke nehmen einen dunkleren Ton an und die Blüthen verlieren ihr buntes Aussehen. Ueberall ist durch die Pflanzensäuren, durch Luft und Licht eine Zersetzung der Farbstoffe eingetreten. Es geht daraus hervor, dass alle Drogen, welche die ursprünglichen Farben von Blättern und Blüthen behalten sollen, unter möglichstem Abschluss von Luft und Licht zu trocknen sind. Als weitere allgemeine chemische Vorgänge während des Trockenprocesses sind die Verkleisterungen, Verhärtungen und Verharzungen, welche letzteren durch nachträgliche Infiltration von Harz in das Zellengewebe zu erklären, zu betrachten. Auch die Zunahme an Säure, die sich aus den in vielen Drogen vorhandenen Estern abspaltet, ist eine oft zu beobachtende Folge des Trockenprocesses. Bezüglich der für die einzelnen Drogen eigenthümlichen, beim Trocknen auftretenden chemischen Vorgänge ist zwischen solchen zu unterscheiden, durch welche die Wirksamkeit derselben erniedrigt oder vernichtet wird, und solchen, die das Gegentheil bewirken. Die erste, sehr unwill-

---

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 1896. Heft 12.

kommene Art chemischer Umsetzungen findet bekanntlich beim Trocknen von *Herba Cochleariae*, den bitteren Mandelkuchen, dem nicht entölten Mutterkorn, in der *Rhizoma Filicis*, *Rad. Gentianae* und anderen Drogen statt. Weniger Einfluss auf die Wirksamkeit der betreffenden Pflanzenstoffe hat die beim Trocknen oft zu beobachtende Oxydation der Gerbstoffe zu Phlobaphenen, z. B. in den meisten Rinden, obgleich auch diese Aenderung, wenn die Gerbstoffe in naher Beziehung zu den wirksamen Bestandtheilen stehen, Vortheile oder Nachtheile bedingen kann. Die Farbenänderungen, welchen Pfeffer, Nelken, Macis, Tormentillwurzel und andere Drogen unterworfen sind, hat man der Umwandlung von gerbstoffhaltigen Producten in Phlobaphene zuzuschreiben. Wird das Trocknen nicht an der Luft, sondern durch künstliche Erhitzung bewirkt, so treten ausserdem Verkleisterungen und Verhärtungen von Stärke und von stärkeartigen Stoffen auf, durch welche den Drogen Widerstandsfähigkeit und Haltbarkeit verliehen wird, z. B. bei *Tub. Salep.*, *Tub. Jalapae*, *Rhiz. Curcumae*, *Rad. Sarsaparillae* u. a. m. Wichtiger als die vorher erwähnten sind die beim Trocknen von Drogen eintretenden chemischen Processe, durch welche eine Zunahme oder vielleicht auch erst die Bildung des eigentlich wirksamen Principes bedingt wird. Allgemein bekannte Beispiele für die erste Art solcher Vorgänge bilden Thee, Kaffee, Cacao, Kolanüsse, bei denen die wirksamen und sonst werthvollen Bestandtheile theils durch Reduction, theils durch Oxydationsprocesse sich im Verlaufe der bekannten technischen Zubereitung erst bilden. Eine ebenso bekannte Thatsache ist die, dass manche ätherisches Oel enthaltende Blätter, Früchte und andere Pflanzentheile durch das Trocknen gehaltreicher werden. Es scheint dabei eine Hydrolyse oder die weitere Abspaltung von Oel aus einer im frischen Zustande der Blätter bestehenden Verbindung durch die stets gegenwärtige Pflanzensäure vor sich zu gehen. Auch der Geruch vieler, besonders starkwirkender Drogen wird während des Trockenprocesses geändert, während gleichzeitig meist eine Vermehrung des Alkaloïdgehaltes zu beobachten ist, z. B. bei *Folia Digitalis*, *Herba Hyoscyami*, *Fol. Nicotianae*, *Tub. Aconiti* u. a. m. Diese Vorgänge sind noch wenig erforscht, doch hat in neuerer Zeit Cohn nachgewiesen, dass die Bildung von Alkaloïden so stattfindet, dass speciell die Eiweissstoffe zur Spaltung herangezogen und zu stickstoffhaltigen Basen umgewandelt werden. Dass auch die Harze durch das Trocknen wesentliche Umwandlungen erfahren, ist bekannt. Meist sind es Oxydationsproducte, die sich nach und nach bilden, in der Benzoë z. B. Benzol, Benzaldehyd, Benzoëssäure, Styrol nebst seinen Oxydationsproducten u. s. w. Ein sehr schönes Beispiel für die Entwicklung des wirksamen bezw. werthvollen Bestandtheiles während des Trocknens bildet auch die *Rhizoma Iridis*, die in frischem Zustande einen unangenehmen und getrocknet einen sehr lieblichen Geruch zeigt. Ebenso erhalten die Feigen ihren Zucker erst nachdem der grösste Theil der Stärke während des Trocknens



sich in Zucker verwandelt hat. Die chemischen Vorgänge, welchen die Farbhölzer ihren hohen Werth verdanken, sind bekannt. Es werden die Chromogene derselben allmählich in Oxydationsproducte übergeführt, welche dann eine höhere Färbekraft bedingen. Ein Beispiel hierfür bietet das Fernambukholz, in welchem sich das Chromogen nach und nach in das werthvolle Brasilin verwandelt. Auch *Lignum Campechianum* und *Lignum Santali* gehören hierher. Eine sehr wichtige Klasse von Drogen bilden diejenigen, in denen vor oder nach dem Trocknen noch durch besondere Prozesse das wirksame Princip erst hervorgerufen wird. Es gehört hierzu die Vanille, welche, wenn sie in unreifem Zustande gepflückt und zum Versand gebracht wird, fast kein Vanillin enthält. Letzteres wird bekanntlich erst durch Fermentation und Oxydation auf nassem oder heissem Wege hervorgerufen, wozu die Vanilleschote selbst das Material liefern muss. Auch glaubt Dieterich die Bildung des Vanillins auf einen Oxydationsprocess zurückführen zu dürfen. Weitere wichtige Beispiele für die spätere Entwicklung werthvoller Bestandtheile in den Drogen bilden die bekannten Farbstoffe im Indigo, Lakmus, Orseille, Tournesol, Persico u. s. w. Die technische Behandlung dieser Farbstoffe durch Fermentation und dergleichen darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Es möge aus der inhaltreichen Arbeit Dieterich's nur noch ein für pharmaceutische Kreise ganz besonders wichtiges Beispiel für die künstliche Vermehrung des Alkaloidgehaltes in Drogen kurz angeführt werden, nämlich die Chinarinde. Dieselbe ist bekanntlich weniger reich an wirksamen Bestandtheilen, wenn sie einfach von alten Bäumen abgeschält wird, als wenn man die Bildung der Rinde, wie dies auch in den Chinaplantagen geschieht, durch öfteres Abschälen und nachherige sorgfältige Pflege der verletzten Stellen des Stammes möglichst beschleunigt und sich oft wiederholen lässt.

Ueber *Bau und Nervatur der Blatzzähne und Blattspitzen mit Rücksicht auf diagnostische Zwecke im Gebiete der Pharmakognosie* veröffentlicht H. Virchow<sup>1)</sup> eine sehr eingehende Arbeit, in welcher er zu dem in der Ueberschrift angedeuteten Zwecke die Untersuchungsmethoden und Resultate von einer grösseren Anzahl meist officinellen Arten wiedergiebt. Der Verlauf der Nerven in den Zähnen und der anatomische Bau des Blattrandes ist in allen den Fällen, wo andere Anhaltspunkte nicht genügenden Aufschluss geben, ein gutes Mittel für diagnostische Zwecke, namentlich wenn man noch gleichzeitig den Bau eventueller Haarorgane, den Bau der Epidermen und der Nervenbündel, der Wasserspalten, Spaltöffnungen und der Cuticula berücksichtigt. Im Nachstehenden sollen einige Angaben über die Präparirung an dieser Stelle Platz finden. Da es Virchow oft mit älteren, sehr stark gefärbten Blättern zu thun hatte, so wurden dieselben mit Schultze'schem Macerationsgemisch behandelt, nachher in

1) Arch. d. Pharm. 1896, Heft 2.

Alkohol eingelegt und mit Chlorallösung (5 : 2) erwärmt. Bei dieser Behandlung wurden die Blätter durchsichtig wie Glas und ihre Nervatur tritt schon ohne weitere Präparation aufs deutlichste hervor. Zuweilen waren die Nerven in den Blättzähnen so schwach entwickelt, dass es Schwierigkeiten bereitete, ihre Nervatur zu verfolgen. Angestellte Versuche, die Nerven mit Phloroglucin und Salzsäure zu färben, erzielten keine guten Resultate. Im anderen Falle liess die starke Behaarung auf der Blattfläche nur schwach den Nervenverlauf in den Blättzähnen erkennen. Um ihn beobachten zu können, bedurfte es zur Entfernung der Haare eines mechanischen Eingriffes. Erfolg erzielt man hier, indem man durch Abziehen der Epidermis die Filzhaare entfernt. Dies geschah in der Weise, dass Virchow die mit Schultze'schem Macerationsgemisch behandelten Blätter längere Zeit in Wasser liegen liess und dann sehr vorsichtig mit Hilfe einer Pincette die Epidermis abzuziehen versuchte. Bei der Gattung *Verbascum* liessen sich die Haare auf einfachere Weise entfernen, indem man die Blätter etwa 30 Minuten mit Wasser kochte und mit Hilfe eines Scalpells die Haare vorsichtig vom Rande und von der Fläche entfernte. Virchow bearbeitete die Blätter der *Mentha*-, *Artemisia*- und *Malva*-Arten, ferner *Folia Digitalis*, *Conii* und *Theae* nebst ihren Verwechselungen. Die Arbeit selbst ist unmöglich im Auszuge wiederzugeben, und das um so weniger, als zu ihrem Studium die beigegebenen 50 Abbildungen erforderlich sind; es muss deshalb des Weiteren auf das Original verwiesen werden.

A. Tschirch<sup>1)</sup> berichtete über die Gesammtergebnisse der von ihm und seinen Schülern in den letzten Jahren ausgeführten *Untersuchungen der Harze bez. der harzigen Antheile der Gummiharze*. In den Harzen finden sich nach Tschirch's Untersuchungen als Hauptbestandtheile folgende Körper: 1. Resine (Harzester) oder deren Spaltlinge, 2. Resinolsäuren (Harzsäuren), 3. Resene (indifferente Körper unbekannter Zugehörigkeit). Nur sehr wenige Harze enthalten Vertreter aller drei Gruppen; die Mehrzahl sind entweder Esterharze oder Resinolsäureharze oder Resenharze. Der Geruch wird da, wo er vorhanden ist, von ätherischen Oelen oder Aldehyden oder von meist sehr geringen Mengen von flüssigen Estern bedingt, unter denen Zimmtsäure-Ester, besonders der Zimmtsäure-Phenylpropylester, eine Rolle spielen.

I. Die aromatischen Oxy-Säuren, welche man aus den Resinen abspalten kann, sind Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie Ableitungen beider:

- a) Benzoësäure (im Perubalsam, Tolubalsam, Siam-Benzoë, Drachenblut); Benzoylessigsäure (im Drachenblut); Salicylsäure (im Ammoniacum).

---

1) Apoth.-Ztg. 1896, 732, an welcher Stelle auch die durch Formeln erläuterte Zusammensetzung der einzelnen Körper eingesehen werden kann.

- b) Zimmtsäure (im Perubalsam, Tolubalsam, Styrax, Sumatrabenzoë, gelben Akaroidharz); [ $\beta$ -Phenylhydracrylsäure (vielleicht im Drachenblut)]; p-Cumarsäure (im gelben und rothen Akaroidharz); Ferulasäure (in der Asa foetida): Umbellsäure und deren Anhydrid; Umbelliferon (in Asa foetida, Galbanum, Sagapen).
- c) Von Fettsäuren ist bisher nur die Bernsteinsäure (im Bernstein) angetroffen worden.

II. Die aus den Resinen abspaltbaren Harzalkohole sind entweder farblos und geben die Gerbstoffreaction nicht: Resinole — oder gefärbt und geben Gerbstoffreaction: Resinotannole.

- a) Bekannte Resinole sind: Succinoresinol im Bernstein, Storesinol im Styrax, Benzoeresinol in der Benzoë, Chironol im Opopanax. — Das Storesinol und Benzoeresinol sind sicher mit einander verwandt, wie die spektroskopische Untersuchung der Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt.
- b) Resinotannole: Siareresinotannol in der Siambenzoë, Sumareresinotannol in der Sumatrabenzoë, Peruresinotannol im Perubalsam, Toluresinotannol im Tolubalsam, Galbaresinotannol im Galbanum, Ammoresinotannol im Ammoniacum, Sagaresinotannol im Sagapen, Dracoresinotannol im Drachenblut, Panaxresinotannol im Opopanax, Xanthoresinotannol im gelben Akaroidharz, Erythroresinotannol im rothen Akaroidharz. — Zwischen den vorgenannten Resinotannolen bestehen mehrfach Beziehungen. Die leichte Bildung von Pikrinsäure bei Behandlung der Resinotannole mit Salpetersäure lässt vermuthen, dass das Hydroxyl an einem Benzolkern sitzt.

III. Die Resinolsäuren kommen frei in den Harzen vor; es sind — soweit untersucht — sämmtlich Oxyssäuren: Podocarpinsäure im Podocarpharz, Abietinsäure im Colophonium, Pimarsäure im Fichtenharz, Succinoabietinsäure im Bernstein, Sandaracolsäure im Sandarac, Callitrolsäure im Sandarac, Trachylolsäure im Copal, Isotrachylolsäure im Copal, Dammarolsäure im Dammar, Guajakharzsäure im Guajak, Guajakonsäure im Guajak, Copaivasäure im Copaivabalsam. — Zwischen den Harzsäuren bestehen ebenfalls zweifellos Beziehungen. Bemerkenswerth ist die relativ grosse Beständigkeit vieler Harzsäuren gegen schmelzendes Kali und die Thatsache, dass sowohl die Abietinsäure, wie die Succinoabietinsäure beim Verschmelzen mit Kali Bernsteinsäure liefert.

IV. Die Resene zeigen eine grosse Beständigkeit gegen Reagentien; dieser Umstand erlaubt z. Z. noch nicht, sie zu classificiren. Ein Harz wird technisch um so brauchbarer sein, je widerstandsfähiger es sich gegen Angriffe mannigfacher Art verhält:  $\alpha$ -Panaxresen im Opopanax,  $\beta$ -Panaxresen im Opopanax,  $\alpha$ -Dammareesen im Dammar,  $\beta$ -Dammareesen im Dammar, Fluavil in Guttapercha, Alban in Guttapercha,  $\alpha$ -Copalresen im Copal, Dracoalban im Drachenblut, Dracoresen im Drachenblut, Myroxoresen in Myroxylonfrüchten.

Tschirch betont den aus seinen Untersuchungen der Harze für die Praxis herausspringenden Nutzen; es ist ein Unding, Drogen, wie die Harze, welche Gemenge vorstellen, zu untersuchen, bevor man die Einzelbestandtheile kennt, auf deren Anwesenheit die Güte und Echtheit begründet ist. In dieser Hinsicht versprechen diese Arbeiten dereinst, wenn sie abgeschlossen sind, eine grosse Umwälzung in den Untersuchungsmethoden der Harze, Gummiharze, Balsame, wie sie jetzt die Pharmakopöen angeben.

Auch die Untersuchung der *Bildung der Sekrete in der Pflanze* ist von A. Tschirch weiter gefördert worden. Es hat sich dabei ergeben, dass die von Tschirch aufgestellte Regel, dass zur Sekretbildung eine resinogene Schicht, die wir wohl der Membran zurechnen müssen, erforderlich ist, sich allenthalben bewahrheitet. Bei den schizogenen Gängen und Behältern, bei den schizo-lysigenen und den oblitoschizogenen Behältern ist sie stets deutlich wahrzunehmen, wie zahllose Einzelbeobachtungen lehrten, aber auch bei den Oelzellen ist sie leicht der Beobachtung zugänglich zu machen. Ja sogar bei der Harzbildung in den Harzellen liess sich in den Zellen eine eigenartige Schicht nachweisen, die als resinogene Schicht gedeutet werden kann. Sehr eigenartig und abweichend vom Typus ist die Harzbildung in den Fruchträgern von *Polyporus officinalis* (Agaricum). Aber auch hier ist die Membran betheiligt. Man kann in zahlreichen Fällen deutlich erkennen, wie die Hyphenmembran unter Harzbildung zugrunde geht und nur die äusserste Schicht als zarte Haut zurückbleibt. Nicht bewahrheitet hat sich dagegen die Vermuthung, dass auch das Kalkoxalat häufiger, als man bisher annahm, in der Membran resp. in Membrantaschen entstehe. Die entwicklungsgeschichtlichen Untersuchungen haben vielmehr gezeigt, dass das Oxalat, auch wenn es in Membrantaschen auftritt, stets im Zellinhalte entsteht und erst nachträglich mit einer Haut umhüllt wird. Die „Tasche“ der Krystalle im Irisrhizom ist eine im Querwachstum zurückgebliebene Zelle. Auch bei Iris entsteht der Krystall im Zellinhalte.

Ueber die neuere Chemie der Harze und ihre Nutzenanwendung auf Untersuchungsmethoden veröffentlichte K. Dieterich <sup>1)</sup> eine Abhandlung. Derselbe versteht unter dem Ausdruck „Harze“ sowohl die Gummiharze wie die Balsame als auch die Harze im engeren Sinne. In einem Rückblicke auf die zur Erforschung der Bildungsweise und die Chemie der Harze bezüglichen Arbeiten stellt er die Hypothese auf, dass die Auflösung der Zellmembranen durch flüssige Ester bewirkt werde. Die Harze theilt er in physiologische und pathologische ein, eine Einteilung, welche von manchen Forschern für die Gummata vorgeschlagen worden ist, indessen hier nicht ganz einwandfrei erscheint. Dieterich theilt die Harze, Gummiharze und Balsame in 3 grosse Gruppen ein:

1) Ber. d. d. pbarm. Ges. 1896, 176.

1. Die Harze, welche Ester der aromatischen Säuren sind und entweder freie Säure enthalten oder nicht. 2. Die Harze, welche Ester besonderer „Harzsäuren“ sind und ausserdem freie Harzsäuren enthalten oder nicht. 3. Die Harze, welche überhaupt keine Ester sind, sondern nur aus freien Harzsäuren bestehen. Die der ersten Klasse (Styrax, Siam-Benzoe, Sumatra-Benzoe, Peru-Balsam, Drachenblut, Ammoniacum, Galbanum, Tolu-Balsam, überhaupt die meisten Harze) enthalten meist Gerbstoff-Alkohole und werden von Tschirch deshalb „Resino-Tannole“ genannt; ihr Kohlenstoffgehalt beträgt 6 oder ein Mehrfaches dieser Zahl. Was die Ester-, Verseifungs-, Jod- und Säurezahlen der Harze betrifft, so schwanken diese bei den Harzen, wenn man die bisherigen allgemeinen Untersuchungsmethoden anwendet, in weiten Grenzen; Aufgabe der „Harzchemie“ wird es sein, für alle Harze individuelle Bestimmungsmethoden dieser Zahlen auszuarbeiten, nach welcher Richtung Dieterich hinsichtlich Perubalsams, Benzoe, Galbanums und Ammoniacums bereits spezifische Verfahren ausgearbeitet hat (s. diesen Jahresber. an den zuständigen Stellen). Für die praktische Untersuchung der Harze schlägt Dieterich vor, in erster Linie die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln quantitativ zu bestimmen; in zweiter Linie möge die Bestimmung obiger Zahlen, endlich die des Aschengehaltes, des Rückstandes an pflanzlichen und mineralischen Stoffen, des Wassergehaltes, des specifischen Gewichts und Schmelzpunktes, eventuell auch die Prüfung nach dem D. Arzneibuch vorgenommen werden.

Den *Nachweis von Vanillin in Harzen* versucht K. Dieterich<sup>1)</sup> in qualitativer wie quantitativer Weise zu führen, und zwar beruht seine Methode auf dem Umstande, dass Vanillin in Salzsäure, welche aus gleichen Theilen Wasser und officineller Salzsäure gemischt ist, leicht beim Erwärmen löslich ist, ohne sich nach dem Erkalten wieder auszuscheiden oder Harz mit zu lösen. Zu diesem Zwecke zog Verf. etwa 100 g der vanillinhaltigen Droge zweimal mit 200 g der genannten Salzsäuremischung aus, filtrirte noch heiss über ein mit Kohle beschicktes Filter und stellte mit dem völlig klaren und nur ein wenig gelblich gefärbten Filtrat die bekannten Reactionen auf Vanillin an. Zur quantitativen Bestimmung werden 100 g Harz zweimal wie vorher mit der Salzsäure erschöpft, worauf man das Filtrat erst mit Salzsäure auf 400 cc, dann mit Alkohol auf 500 cc auffüllt und 1 g Pyrogallol hinzufügt. Erwärmt man diese fast farblose Mischung in einem offenen Kolben auf dem Dampfbade, so tritt nach Verlauf von ca. einer Stunde die Rothfärbung auf, welche je nach dem Gehalte an Vanillin an Intensität zunimmt. Auf dieselbe Art bereitet man sich die Vergleichslösungen, indem man 0,1, 0,15, 0,2 etc. Vanillin in 400 cc obiger Salzsäuremischung löst und 100 cc Alkohol hinzufügt, in welchem 1 g Pyrogallol gelöst ist. Diese Vergleichslösungen werden im Dampfbade ebenfalls erwärmt, bis die höchste

1) Pharm. Centralh. 1896, 424.

Farbenintensität eingetreten ist. Man vergleicht dann die Farben der Flüssigkeiten in gleich hohen Glaszylindern. Verf. fand in Perubalsam 0,275 %, in Benzoë 0,3 %, in Styrax 0,15 % Vanillin.

Zur *Conservirung von Drogen* und anderen Vegetabilien hat J. Cleghorn einen Sterilisirapparat construiert, der aus zwei in einander gesetzten metallenen Kästen mit den nöthigen Ein- und Auströmnungsöffnungen u. s. w. besteht und in dessen inneren Theil die Drogen schichtweise eingefüllt werden. Zwischen jede Lage werden flache Holzscheite eingeschaltet. Die auf solche Weise locker über einander liegenden Vegetabilien werden dann durch Wasserdampf sterilisirt, jedoch so, dass der Dampf nicht circulirt, sondern lediglich in dem äusseren Gefässe bleibt. Nach dem Abkühlen sind die in der inneren Abtheilung trocken erhitzen Drogen sterilisirt, d. h. die grösste Menge des Eiweisses ist coagulirt, die Stärkekörner sind geborsten, die Zellen gelockert, etwaige Insekten und deren Brut getödtet und jeder schädliche Keim unwirksam gemacht. Da der Apparat sehr sorgfältig verschlossen ist, verlieren die so behandelten Drogen weder an ätherischem Oel, noch sonst an irgend einem wirksamen Bestandtheile. Zimmrinde soll sogar an Aroma ganz bedeutend durch den soeben geschilderten Process gewinnen. Wie im *Pharmaceutic. Journ.*<sup>1)</sup> angegeben, soll eine derartige Behandlung nicht nur für mancherlei Drogen, sondern auch für halbreife Früchte u. s. w. empfehlenswerth sein.

Ueber einige *pharmakognostische Sammlungen in Holland*; Vortrag von W. Busse<sup>2)</sup>. Im Anschluss an einen Bericht über die im Jahre 1895 im Haag stattgehabte Ausstellung von Heil- und Nutzpflanzen gab Busse eine Beschreibung des Ryks-Herbarium in Leiden, des Botanischen Gartens und des Pharmaceutischen Instituts daselbst, sowie des Kolonialmuseums zu Haarlem.

*Naamlijst van Indische Nuttige Gewassen, die in gedroogten staat in het Kolonial-Museum te Haarlem zijn tatoon gesteld*<sup>3)</sup>. Dient zur Orientirung derjenigen, welche das Haarlemer Museum zu Studienzwecken besuchen wollen.

Ueber die *afrikanischen Kopale* veröffentlicht E. Gilg<sup>4)</sup> eine bemerkenswerthe Studie. Afrika liefert den meisten und besten Kopal. In Sansibar kommen drei Kopale in den Handel; die geringste, „Baumkopal“ genannt, stammt nach Kirk u. a. von *Trachylobium verrucosum*, einer baumförmigen Leguminose, die in Usagara (deutsch) förmliche Wälder bildet. Stamm und Aeste sind reich mit Harz bedeckt, das schnell in Stücken erhärtet, die oft abfallen. Die mittlere Sorte, „Chakazzi-Kopal“, wird aus der Erde gegraben, er besitzt eine leichte Verwitterungskruste und stammt jedenfalls auch von obiger Pflanze, die nach Verwesung das Harz zurückliess. Der beste sog. „Zanzibarkopal“ konnte von

1) durch Pharm. Ztg. 1896, 90.

2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1896.

3) Bull. von het Kol.-Mus. te Haarlem, Maart 1896, p. 48—60.

4) Notizbl. Königl. Bot. Gartens. Berlin 1896. No. 5.

Kirk ebenfalls als von *T. verrucosum* stammend identificirt werden, er ist durch langes Liegen am Boden stark verändert. Eine andere Sorte, der „Inhambanekopal“, ist halbfossil und stammt wahrscheinlich von *Copaiba conjugata* oder *C. Mopane*. Der „Angola“-Kopal wird an jetzt sterilen Orten gefunden, die früher mit Wäldern der unbekannten Stammpflanze bedeckt gewesen sein müssen. Der Sansibar-Kopal bildet Körner oder platte Stücke bis 20 cm Durchmesser; die Verwitterungskruste ist meist schon entfernt, was durch Schälen oder Waschen mit Lauge bewirkt wird. Er zeigt eine mit polygonalen Wärrchen bedeckte Oberfläche (Gänsehaut), die ihre Struktur durch Risse beim Eintrocknen erhielt; er ist fast so hart wie Bernstein, geruch- und geschmacklos. Ihm am nächsten stehen die Kopale von Mozambik und Madagaskar, wahrscheinlich auch von *T. verrucosum* stammend. — Die westafrikanischen Kopale sind meist bedeutend weicher als die ostafrikanischen, nur ein „Kiesel-Kopal“ von Sierra-Leone ist fast ebenso hart wie diese. Der „Gabeun-Kopal“ ist mit tiefen Sprunglinien bedeckt. Der Angola-Kopal besitzt eine dem Sansibar-Kopal ähnliche Struktur; er wird in 3—4 Pfund schweren Klumpen gegraben, die meist an Ort und Stelle zerkleinert werden; die einzelnen Wärrchen sind grösser und von anderem Bau als die des Sansibar-Kopals. Neuerdings kommt auch aus Kamerun ein mittelmäßiger Kopal in den Handel. Die weichen Kopale sind in Alkohol löslich, die harten werden auf 300—400° erhitzt, worauf sie sich unter Abgabe eines Oeles verflüssigen, mit Leinöl und sog. Trockenstoffen vermischt in Bottiche abgefüllt werden und nach  $\frac{1}{2}$ —1 $\frac{1}{2}$  jährigem Absetzen zum Versand fertig sind.

E. Stephan<sup>1)</sup> hat Studien über *Zanzibarkopal* angestellt, der von den gewöhnlich mit ihm unter der Rubrik „ostafrikanischer Kopal“ vereinigten Copalen von Mosambique (von *Trachylobium mosambicense*) und Madagaskar jedenfalls verschieden ist. Die Reinheit und Härte des Zanzibarkopals macht diesen zu der werthvollsten Sorte. Er wird von den Eingeborenen nach Kilwa aus Districten, die von der Küste weit entfernt liegen, transportirt. Zanzibarkopal schmilzt bei etwa 140°, löst sich langsam, aber vollständig in Alkohol, theilweise (30 %) in Benzol, Chloroform und Eisessigsäure, zu fast  $\frac{1}{3}$  in Aether und nur zu 10 % in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Das reine Harz ist auch in sehr verdünnten Kalilösungen löslich, auch vollständig löslich in conc. Schwefelsäure und heisser Salpetersäure. Aus den Producten der trockenen Destillation wurde Milchsäure wie ein Kohlenwasserstoff  $C_7H_{12}$  isolirt, letzterer vom Siedepunct 150—151°, ferner ein Oel der Formel  $C_{23}H_{46}O$ . Das durch Eingiessen der alkoholischen Lösung des Rohharzes in Wasser gefällte Reinharz löste sich in obigen Lösungsmitteln leichter auf als Rohharz. Ketone oder Aldehyde waren darin nicht zu ermitteln. Durch Kalilauge wurde aus der ätherischen Lösung Trachylolsäure (80 %

1) Arch. d. Pharm. 1896, Heft 7.



des Harzes) und Iso-Trachylolsäure (4 % des Harzes) isolirt. Erstere ist ein weisses, in Alkohol lösliches, bei 165° schmelzendes Pulver, welches aus Eisessig Sphärokrystalle abschied, die bei 168° schmolzen und die Zusammensetzung  $C_{64}H_{88}O_8$  besaßen. Die weiteren Untersuchungen ergaben, dass die Säure eine Oxydicarbonsäure ist, ihm also die Formel  $C_{64}H_{88}O_8(OH)(COOH)_2$  zukommt. Durch Schwefelsäure wird die Säure sulfonirt, durch Salpetersäure nitirt. Die Iso-Trachylolsäure besitzt den Schmp. 105—107° und die Zusammensetzung  $C_{64}H_{88}O_8(OH)(COOH)_2$ . Aus dem nach Ausschütteln mit KOH zurückbleibenden Aether wurden zwei Resene (6 % des Harzes) isolirt, das  $\alpha$ -Kopal-Resen,  $C_{41}H_{53}O_4$ , ein in Aether lösliches, graugelbes Pulver und  $\beta$ -Kopal-Resen,  $C_{25}H_{33}O_4$ , ein in Aether unlösliches, graugelbes Pulver. Bei der Darstellung des Reinharzes wurde ferner ein Bitterstoff abgeschieden, der sich in Wasser, Aether, Alkohol und Alkalien leicht löste, endlich erhielt Verf. bei der Destillation der Resene mit Wasser ein ätherisches Oel von harzartigem Geruch, welches bei 200—215° destillirte. — Auch Stücken der Stammpflanze konnte Stephan untersuchen. Die primäre Rinde davon enthält schizogene Secretionsgänge, doch werden diese abgestossen, sobald sich die secundäre Rinde bildet, und in der Rinde des Stämmes und älterer Zweige finden sich solche Gänge nicht. Hiernach scheint der Zanzibarkopal als pathologisches Product anzusehen zu sein.

Von Interesse sind Mittheilungen von Bourquelot<sup>1)</sup> über die Entstehung von Salicylaldehyd und Methylsalicylsäureester in den diese Substanzen enthaltenden Gewächsen. Nach Bourquelot's Versuchen erhält man Salicylaldehyd, wenn man einer verdünnten Salicinlösung anfangs einige Gramme Emulsion und dann eine geringe Menge eines oxydirenden Fermentes zusetzt. Letzteres erhält man, wenn man eine im Autoklaven bei 110° sterilisirte und erkaltete Lösung von Gummi arabicum mit dem an oxydirenden Ferment äusserst reichen Saft von *Russula cyanoxantha* mischt, mit 95° Alkohol fällt und den Niederschlag trocknet. Die Bildung des Salicylaldehyds erklärt sich leicht dadurch, dass das Salicin durch Emulsion in Glykose und Salicylalkohol gespalten wird und dass das oxydirende Ferment dem Salicylalkohol gestattet, O zu absorbiren und sich in Salicylaldehyd zu verwandeln. Analoge Reactionen können in *Spiraea ulmaria* vor sich gehen, in deren Wurzeln sich Salicin findet und deren Blüten ihren Bittermandelgeruch dem in ihnen enthaltenen Salicylaldehyd verdanken. Bourquelot hat in *Monotropa Hypopitys*, der bekannten Schmarotzerpflanze, ein dem Gaultherin analoges Glykosid des Methylsalicylsäureäthers und in der Rinde von *Betula lenta* ein Ferment gefunden, welches dieses Glykosid spaltet. Auch *Monotropa Hypopitys* enthält nach Bourquelot's weiteren Versuchen ein dem Gaultherin analoges, vielleicht damit

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 477.

identisches Glykosid. Ausserdem finden sich in den Wurzeln von *Spiraea ulmaria*, *filipendula* und *salicifolia*, in *Polygalawurzeln* und in der Rinde von *Betula lenta* Fermente, welche das Gaultherin und das aus *Monotropa Hypopitys* isolirte Glykosid hydrolysiren. Dieses Ferment ist specifisch, denn weder Gaultherin, noch das neue Glykosid aus *Monotropa* werden von den bekannten Fermenten hydrolysiert, und das auf diese Glykoside wirkende neue Ferment hat keine Einwirkung auf andere bekannte Glykoside. Alle diese Thatsachen zeigen grosse Analogien mit den Befunden von Procter, welcher schon im Jahre 1844 in *Betula lenta* ein von ihm „Gaultherin“ genanntes Glykosid des Methylsalicyläthers und ein lösliches Ferment gefunden hatte. Schneegans und Gerock (Arch. d. Pharm. 1896, 437) ist es bekanntlich neuerdings gelungen, das Glykosid in krystallinischem Zustande zu erhalten und für dasselbe die Formel  $C_{14}H_{18}O_8H_2O$  festzustellen. Verf. ist in der Lage, die Untersuchungen der letztgenannten Forscher bestätigen zu können, wünscht jedoch an Stelle des von Schneegans für das Ferment von *Betula lenta* vorgeschlagenen Namens „Betulase“ die Bezeichnung „Gaultherase“ einzuführen.

Das mikroskopische Aussehen einiger gepulverter Drogen beschreibt B. E. Nelson<sup>1)</sup>. Von jedem Pulver macht er wenigstens 6 Untersuchungen. Zur Aufhellung des mikroskopischen Bildes bediente er sich einer gesättigten Lösung von Chloralhydrat in Glycerin. Stärkekörner und ähnliche Körper misst er mit Hülfe eines Mikrometers, er identificirt sie mit Hülfe von Jodlösung, Kalihydrat, Chromsäure; tanninhaltige Zellen vermittelt Eisenchlorid und Glycerin oder einer Lösung von Zincum chlorojodatum. — Im Sarsaparillapulver sind die Stärkekörner sehr zahlreich, oft zusammengesetzt oder zu grossen Massen vereinigt, von ganz charakteristischem Aussehen und messen ungefähr 5 bis 12 Mikromillimeter im Durchmesser. Die Honduras-Sarsaparilla enthält eine grössere Anzahl zusammengesetzte Stärkekörner, denn die mexikanische Varietät und der centrale oder subcentrale Hilus ist weniger oft gespalten. Beide Pulver aber zeigen eine Anzahl von Zellen, die Raphiden von Calciumoxalat enthalten. Dieselben sind in ihren äusseren Umrissen nahezu kreisrund bis cigarrenförmig. Man sieht ausserdem Bast- und Steinzellen, aber wenig Collenchymzellen. — Das Süssholzpulver zeigt nur wenige und sehr kleine, 5 bis 12 Mikromillimeter dicke Stärkekörner, die selten zusammengesetzt sind. Einzelne der Parenchymzellen sind nahezu geometrisch geformt, das Pulver enthält ausserdem eine Fehlings Lösung reducirende Zuckerart. Gepulverter Rhabarber zeigt eine Masse von Stärkekörnern, deren Form oft durch den Druck benachbarter Körner verändert erscheint. Sie haben 5 bis 12 Mikromillimeter im Durchmesser. Im polarisirten Licht zeigen sie ein nahezu gleicharmiges Kreuz. Charakteristisch für das Pulver sind die zahlreichen Rosetten von oxalsaurem Calcium,

1) Mercks Report V. No. 20, 533—536. 15. X. 1896.

auch sieht man, wenn auch weniger häufig, andere krystallinische Formen; desgleichen die Trümmer von Milchsaftefässen und kurze, einfache Haare. Ebenfalls zeigt das Ipecacuanhapulver zahlreiche mitunter sogar massenhafte Stärkekörner. Dieselben sind 4 bis 8 Mikromillimeter im Durchmesser, polarisiren schlecht und zeigen keine concentrischen Ringe. Bei einigen gewahrt man einen centralen bis subcentralen Hilus. Gleichzeitig erblickt man eine Anzahl Parenchymzellen, die mit einer röthlich braunen Substanz gefüllt sind, sowie einige wenige Steinzellen. Das Ratanhiapulver zeigt Anhäufungen von Parenchymzellen, die neben röthlichem Harz durchsichtige kuglige Hohlräume enthalten. Die wenig zahlreichen Stärkekörner messen bis zu 20 Mikromillimeter. Die concentrischen Ringe sind wenig ausgesprochen. Das Polarisationskreuz erscheint nahezu gleicharmig. Rad. Stillingiae zeigt im gepulverten Zustand 12 bis 36 Mikromillimeter messende Stärkekörner von concentrischer Anordnung. Anhäufungen derselben sehen wir wenige, ebenso selten sind röthlich-braune Harzellen und ausgestreckte Parenchymzellen. — Die Parenchymzellen des Columbowurzelpulvers haben eine mehr abgerundete Form. Die Stärkekörner zeigen einen meist excentrischen und gespaltenen Hilus, concentrische Anordnung und messen 12 bis 40 Mikromillimeter im Durchmesser. Ferner erblicken wir Steinzellen und Calciumoxalatkrystalle. — Die Stärkekörner im Baldrianwurzelpulver messen meist 8 bis 12 Mikromillimeter im Durchmesser, sind wenig concentrisch angeordnet und haben in der Regel einen centralen Hilus. Auch erblicken wir häufige Stein- und Bastzellen, die an die der Chinarinde erinnern; sowie einige faserförmige Zellen. Anhäufungen von Parenchymzellen sind mit Stärkekörnern angefüllt. Das Curcmapulver besteht aus zusammengesetzten Parenchymzellen, die mit charakteristischem Farbstoff und mitunter auch mit Stärkekörnern angefüllt sind. Letztere sehen öfters corrodirt aus und haben äusserst verschiedene Grössen, von 8 bis 230 Mikromillimeter! Zu gleicher Zeit gewahrt man Rosetten und andere Krystallgebilde, sowie auch Haargebilde. Gepulverte Rad. Zingiberis erkennt man leicht durch die grössere Anzahl von gestreckten Stärkekörnern, worunter sich freilich auch kreisförmige befinden. Der Hilus liegt nahe an dem einen Ende; ausserdem erblickt man hellgefärbtes-Parenchymgewebe, das zuweilen Harzellen enthält. Die in dem Pulver der Sanguinariawurzel enthaltenen Stärkekörner sind nur selten zusammengesetzt, bilden fast keine Anhäufungen und messen 8 bis 20 Mikromillimeter im Durchmesser. Der Hilus ist in der Regel central, im polarisirten Lichte zeigen die Stärkekörner ein nahezu gleicharmiges wohlausgesprochenes Kreuz. Im Calmuspulver erblicken wir zahlreiche Stücke von hellem Parenchymgewebe, das vollständig mit Stärkegranülen angefüllt ist. Dieselben sind sehr klein, messen nur 4 Mikromillimeter im Durchmesser und haben eine ziemlich unregelmässige Gestalt. Ferner sehen wir wenige cigarrenförmige Bastzellen. Im Jalapepulver

gewahren wir zahlreiche Parenchymzellen, die mit röthlichem Harz erfüllt sind. Die ungemein zahlreichen Stärkekörner messen 12 bis 32 Mikromillimeter im Durchmesser, zeigen concentrische Anordnung, einen excentrischen Hilus und im polarisirten Licht ein wohlausgesprochenes Kreuz. Auch gewahrt man unter dem Mikroskop einige Rosetten von oxalsaurem Calcium. Bei den gepulverten *Tubera Aconiti* sind die 6 bis 8 Mikromillimeter grossen Stärkekörner oft zu Massen vereinigt und zeigen einen centralen Hilus. Zu gleicher Zeit sieht man einige wenige Bast- und Steinzellen, die mit zahlreichen Harzzellen untermischt sind.

Ueber einige im *amerikanischen Handel oft zu beobachtende Verfälschungen von Drogen* berichtete G. F. Hanson<sup>1)</sup>. In Pulver von *Radix Liquiritiae* wurde ausgezogenes Süssholzpulver gefunden; ebenso fand Hanson *Peruchinarinde*, welcher bereits der grösste Theil der Alkaloide entzogen worden war; *Folia Digitalis* zeigten Beimengungen von den Blättern von *Verbascum* und *Inula*; *Secale cornutum* war mit dem Mutterkorn fremder Gramineen gemischt; *Rad. Senegae* wurde vermischt mit Ginseng- und Ginsterwurzel angetroffen; in *Folia Bucco* fanden sich die Blätter anderer Barosmaarten, in *Folia Sennae* oft die bekannten Arghelblätter und in *Folia Uvae ursi* die Blätter der Preiselbeeren. Diese, sowie die von Hanson noch weiter aufgeführten Verfälschungen sind leicht zu erkennen und dürften sich wohl nur auf den amerikanischen Markt beschränken und auch dort nur auf Bezugsquellen zweiter Güte.

Ueber die *Zusammensetzung der Schleime verschiedener mucilaginoser Pflanzen in Japan* hat Yoshimura<sup>2)</sup> Untersuchungen angestellt. Danach enthält der Schleim von *Sterculia plantanifolia*, *Oenothera Jacquini* und *Kadzura Japonica* Galactan und Araban, der von *Vitis pentaphylla* und von *Opuntia* nur Galactan, der von *Colocasia antiquorum* eine eigenthümliche Schleimart (vermuthlich ein Polyanhydrid von der Glykose).

P. L. Simmonds<sup>3)</sup> giebt eine vollständige Uebersicht der *Pflanzensäfte und Secrete, welche arzneiliche Anwendung finden*.

Im Verfolge seiner in den letzten Jahresberichten erwähnten Abhandlungen über die *geographische Verbreitung der Drogen* behandelt Planchon<sup>4)</sup> die *Waldregion der Neuen Welt*, die nach Südosten von der Tropenflora von Mexiko, nach Südwesten von den asiatischen Steppen entsprechenden Prärien begrenzt wird. Gewisse Beziehungen der amerikanischen Arzneipflanzen zu denen der alten Welt sind nicht zu verkennen und ergeben sich schon daraus, dass von 2091 von Asa Gray angegebenen Arten 321 Europa und Amerika gemeinsam sind, und dass 320 Pflanzen aus der alten Welt, davon die meisten aus Europa eingeführt sind. Indess bringt das isolirte Auftreten verschiedener Familien-

1) Amer. Drugg. 1896, Nr. 7.  
Tokio Vol. 2, Nr. 4.

2) Bull. of Imp. Coll. of Agric. in

3) Amer. Journ. of Pharm. 1895, 128, 251, 407.

4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 337.

und Pflanzengattungen ein sehr differentes Bild der amerikanischen *Materia medica* zu Wege. Von besonderem Interesse ist das Auftreten diverser, den europäischen Arzneipflanzen verwandter amerikanischer Species, die den europäischen substituiert werden. Die specifisch amerikanischen Drogen, die allgemein Arzneimittel geworden sind, wie *Podophyllum*, *Hydrastis*, *Sassafras*, *Senega*, *Lobelia* betragen kaum ein Dutzend.

Planchon<sup>1)</sup> giebt die Schlussliste der in der *europäischen Waldregion und in Sibirien einheimischen Arzneigewächse*. Sie umfasst die Pflanzen aus den Abtheilungen der Sympetalen und Apetalen, der Coniferen, Mono- und Acotyledonen. Ein Eingehen auf die einzelnen Familien würde zu weit führen.

Eine Studie über den *Handel mit Kräutern in einer Gegend von Südfrankreich* (Nismes), wo das Volk noch gewohnt ist, seine Bedürfnisse an Arznei aus den sogen. Herboristeries (Kräuterhandlungen) zu beziehen, hat Planchon<sup>2)</sup> veröffentlicht.

Ueber *Heil-, Nutz- und Giftpflanzen französischer Kolonien* liegen Untersuchungen in den *Annales de l'Institut Coloniale* von Marseille<sup>3)</sup> vor. Eine in Senegambien und in dem französischen Sudan bei Wechselfiebern viel gebrauchte Wurzel, welche in Habitus und Eigenschaften der *Pareira brava* nahesteht, wird von Heckel und Schlagdenhauffen auf *Cocculus leoba* Rich. zurückgeführt. Diese Pflanze ist nicht auf Afrika beschränkt, sondern kommt als sehr verbreiteter Klimmstrauch in Arabien, Persien, Afghanistan, Pendschab und Scinde vor, wo man sie gleichfalls als Fiebermittel (nach einigen auch als Surrogat des Hopfens in der Bierbrauerei) benutzt. Heckel und Schlagdenhauffen isolirten daraus eine geringe Menge Columbin, etwa 2 % Pelosin und 3 % eines neuen krystallisirenden Alkaloïds, dem sie den Namen *Sangolin* beigelegt haben. Dieses schmilzt bei 188°, dreht in alkoholischer und Chloroformlösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, wird durch Wasser und alkoholische Flüssigkeiten gefällt und giebt mit Schwefelsäure und Oxydantien die Farbenreaction des Pelosins nicht. — Aus den Blättern der als tropische Obstpflanze sehr bekannten Guajave, *Psidium Guajava* Raddi, hat Khowri ätherisches Oel, Psiditannsäure und Gallussäure dargestellt, auf denen die günstigen Wirkungen der *Folia Guavae* bei Dysenterie, Diarrhöe und Magenkatarrh beruhen. — In der in Cayenne als Fischgift benutzten *Robinia Nicou* fand Geoffroy eine als Rückenmarksgift wirkende und durch Lähmung des Athmungencentrums tödtende, neutrale Substanz von der Formel  $C_8H_4O$  und dem Schmelzpunkte von 162°. Der als *Nicoulin* bezeichnete Stoff ist kein Glykosid, wird aus alkalischen Lösungen durch Säure unverändert gefällt, ist in weniger als 1 Th. Chloroform und in etwa 3 Th. Benzol löslich, dagegen in Wasser schwer löslich.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 499.

2) ebenda 749.

3) durch Pharm. Ztg. 1896, 834.

*Chinesische Seifenbäume*, d. h. Bäume, deren Früchte ihres Saponingehaltes wegen in China zum Waschen (von Haaren, Seide und subtilen Geweben) benutzt werden, zählt Augustine Henry<sup>1)</sup> folgende auf:

1. *Sapindus Mukorossi*, Gaertn., wildwachsend in China und Formosa, in Japan eingeführt, cultivirt in Indien und Bengalen, ist in Süd-China, Hainan und Formosa gemein, in Formosa strauchartig, sonst als Baum. Die Früchte sind fleischig, fast kugelig, gelb,  $\frac{3}{4}$  Zoll im Durchmesser; die schwarzen, harten Samen werden gelegentlich zu Rosenkränzen verarbeitet, die schwammige Schale dient zum Waschen. 2. *Pancovia Delavayi*, Franchet, kommt in Yunnan vor. Die Frucht ähnelt der von *Sapindus Saponaria* und wird als Seife benutzt. 3. *Gymnocladus chinensis*, Baillon, sehr geschätzt. Die Früchte sind dicke, kurze, braune Hülsen mit glatten, schwarzen Samen, die „fette Gleditschia“ genannt werden, weil sie dicker sind, als die Gleditschia-Samen. — Eine Anzahl von Gleditschien kommt in Ostasien vor, sie alle werden von den Chinesen „schwarze Hülsen“ genannt. Die Hülsen aller sind lang, schwarz, dünn und flach, weichen im übrigen Aussehen aber ab. Alle werden zum Waschen benutzt. Es sind vorläufig bekannt: 4. *Gleditschia sinensis*, Lam.; Peking, Ningpo, Shanghai. 5. *G. macrocarpa*, Desf.; Szechuan; in Europäischen botanischen Gärten. 6. *G. heterophylla*, Bunge; nördliche Provinzen, Chili, Shantung. 7. *G. japonica*, Miq.; Japan, Ichang, Hupeh. 8. *G. australis*, Hunsley; Kwangtung, Hongkong. 9. *G. Delavayi*, Franchet; Yunnan; Schoten 20 Zoll lang. 10. *G. spec.* gesammelt von Ross in Shengking. 11. *G. spec.* gesammelt von Henry in Süd-Formosa. *G. officinalis*, Hunsley. Die Hülsen dieser Arten werden nicht als Seife benutzt, sie werden „Zahn-Gleditschia“ genannt, weil sie einem Eberhauer gleichen, und werden nach chinesischer Doktrin gegen Zahnweh verwandt. Die kleinen Hülsen wurden vom Verf. in Szechuan gesammelt; Hanbury beschreibt sie irrthümlich als einer *Prosopis*-Art angehörend. 12. *Acacia concinna*, D. C.; Kwantung, Hainan, Hongkong. Hülsen zum Waschen benutzt. — Zwei andere saponinhaltige Pflanzen sind: *Nephelium Longana*, Camb.; wild in Formosa vorkommend, in Südchina wegen der essbaren Früchte cultivirt. Die Samen dienen zum Waschen der Haare. *Camellia sasanqua*, Thunb., eine dem Theestrauch ähnelnde Pflanze, deren Samen das sogen. Thee-Oel geben und über 10 % Saponin enthalten. Die Presskuchen werden zum Waschen, sowie zum Betäuben der Fische verwendet, auch dienen sie zur Vertreibung der Regenwürmer.

*Bemerkenswerthe Bäume des Kilimandscharo* wie der angrenzenden deutschen Schutzgebiete bespricht Volken<sup>2)</sup> im Hinblick auf eine eventuelle Nutzbarmachung derselben. Von solchen Bäumen, die innerhalb des Kilimandscharo-Waldes geschont

1) Amer. Drugg. Vol. XXIX, 1896, No. 10.

2) Notizbl. d. Kgl. bot. Gart. u. Mus. Berlin 1896, No. 4.

und vermehrt zu werden verdienen, erwähnt Volkens zuerst die Nutzholz, vor allem gutes Bauholz spendenden und beginnt mit *Juniperus procera* Hoch., einem säulengleichen, bis auf 20 m astfreien, unten meterdicken, bis 30 m hohen, vorzügliches Bauholz liefernden Baume, welcher sich jedenfalls zur Bleistiftfabrikation eignet. — *Podocarpus Mannii* HK. f., ein etwas niedriger, pyramidal gebauter Baum, ebenfalls sehr gutes Bauholz liefernd. — *Paxiendendron usambarense* Engl., eine über mannsdicke, 20 m hohe Lauracee, die auffallend unserer Kastanie ähnelt und zu Bauholz geeignet ist.

Rusby<sup>1)</sup> hat Mittheilungen über die Ausbeute einer von ihm unternommenen botanischen Reise nach Venezuela gemacht, wobei er u. a. reichliche Mengen eines Laurineenholzes, das ein anscheinend werthvolles, noch unbekanntes ätherisches Oel enthält, verschiedene Balatagummi und mehrere Arten von Cephaëlis und Smilax sammelte. Von besonderem Interesse scheint eine Form von *Erythroxylon*, die einer früher von Rusby 1000 Meilen südwestlich am Zusammenflusse der Ströme Beni und Madre de Dios constatirten zu entsprechen scheint und sich im Walde unter Verhältnissen fand, die eine uralte Cultur der Coca an der Orinocomündung anzudeuten scheinen.

Von Havard<sup>2)</sup> liegt eine Zusammenstellung über die bei den Indianerstämmen zur Bereitung von Getränken dienenden Gewächse Nordamerikas vor. Schon zu Columbus Zeiten bereiteten die Mexikaner durch Gährung des Saftes der *Agave americana* ihr Nationalgetränk Pulque, während der daraus destillirte Branntwein Mescal erst einer späteren Zeit angehört. „Mescalbier“ verstehen auch die Indianer von Neumexiko und Arizona aus den Blüthenköpfen von *Agave Parryi* und *A. Palmeri* zu bereiten. Dass die Früchte von Cactusarten nicht bloss als narkotische Genussmittel wegen der darin enthaltenen, neuerdings in Deutschland isolirten Alkaloïde, sondern auch zur Bereitung von Spirituosen dienen, wird hervorgehoben. Aus dem Riesencactus, *Cereus giganteus* Engelm. bereiten Indianer und Mexikaner ein gegohrenes Getränk, das wie saures Bier schmeckt. Zu gleichem Zwecke dient die grössere und süssere Frucht von *Cereus Thurberi* Engelm. in Sonora und Unter-californien. Das aus *Opuntia Tuna* Mill. und *O. ficus-indica* Mill. von mexikanischen Indianern bereite Getränk Colonche hat eine röthliche Farbe und den Geschmack von Obstwein. Von den Cactus, welche narkotische Principien enthalten, unterscheidet Havard *Anhalonium Engelmanni* Lem. und *Lophophora Williamsii* var. *Lewinii*. Der erstgenannte, rübenförmige, 2 bis 3 Zoll lange Cactus stellt die sogen. Peyote dar. Die Mexikaner zerschneiden ihn in Scheiben, die sie getrocknet namentlich bei Fiebern als Arzneimittel anwenden; doch werden sie auch roh gegessen und zu Getränken

1) Alumni Journ. III, 186.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 265.



zugesetzt, um sie berauschender zu machen. Von der *Lophophora* stammen nach Havard die von Heffter und Lewin untersuchten *Muscale Buttons*, die namentlich bei den Kiowa-Indianern früher viel als Visionen und Verzückungen hervorruftendes Kaumittel benutzt wurden und nach Prentiss und Morgan nicht eigentlichen Rausch, sondern wechselnde, farbenprächtige Bilder hervorrufen. In Mexiko sollen auch Blätter und Samen von *Datura meteloides* und *D. quercifolia* als Berauschungsmittel dienen, ebenso bei San Antonio früher die Samen von *Sophora secundiflora*. Die interessanteste Pflanze dieser Art ist aber ohne Zweifel *Ilex vomitoria* Art. Diese wird in der Regel in schwacher Abkochung genossen, bei religiösen Feierlichkeiten macht man sie in der Regel stärker und benutzt noch allerlei andere Ingredientien, z. B. die Wurzel von *Eryngium aquaticum* oder *Iris versicolor* oder *Lobelia inflata*, um die Brechwirkung zu verstärken. Ausser den genannten Säften benutzen die Indianer noch verschiedene zuckerhaltige Pflanzensäfte zur Darstellung von nicht berauschenden Getränken, z. B. die von *Acer Negundo*, *Juglans cinerea*, verschiedene Birkenarten, Arten von *Yucca* (die in Mexiko auch vergohren werden), *Dasylirium mexicanum* und *Ammobroma Sonorae*. Die schleimigen Samen von *Salvia polystachya* dienen geröstet zur Darstellung eines mit Gewürzen aromatisirten Getränkes. Sauerliche Getränke bereitet man aus den Früchten diverser Species von *Rhus*. Als Theepflanze dient am meisten *Laurus Sassafras*, auch *Ceanothus americanus*, ausserdem *Lindera Benzoin*, *Gaultheria procumbens* und *Solidago odora*. Unter dem Namen Encenilla- oder Chaparralthee werden die blühenden Spitzen von *Croton corymbosus* Engelm. in Westtexas von Indianern und Mexikanern, auch von den farbigen Soldaten benutzt, die das Getränk dem Kaffee vorziehen. Andere analog in Westtexas und Nordmexiko verwendete Pflanzen sind *Bidens Bigelovii* Gray, *Salvia ballotaeiflora* Benth., *Hedeoma Drummondii* Benth. und *Actinella odorata* Gray.

Eine grössere Anzahl von Heilpflanzen der Ainos haben John Bachelor und Kingo Miyabe<sup>1)</sup> bestimmt. Es finden sich darunter einzelne auch jetzt noch in Europa von Aerzten benutzte oder doch der Volksmedizin angehörige Arzneigewächse, z. B. *Chelidonium majus*, *Stellaria media*, *Prunus Padus* und *Cicuta virosa*. *Stellaria* und *Cicuta* werden nur äusserlich zu schmerzstillenden Kataplasmen benutzt; in derselben Weise dienen auch die in heissem Wasser erweichten Stiele und Blätter gegen die durch Fall oder Quetschung hervorgerufenen Schmerzen, doch benutzt man die zerquetschten Schöllkrautstengel auch als Stuhlzäpfchen bei Verstopfung im kindlichen Lebensalter. Abkochung von *Cortex Pruni padi* wird bei Magenschmerzen eingenommen; die Pflanze gilt auch als Vertreibungsmittel der Krankheitsdämonen. Die Wurzeln von *Thalictrum aquilegifolium* und *Paeonia obovata* werden gegen Magenschmerzen verwendet. *Artemisia vul-*

1) Pharm. Journ. Transact. 1896. No. 1339, 442.

garis wird zu Inhalationen bei Bronchitis und als Moxe benutzt, als Zaubermittel gegen Krankheiten in den Häusern aufgehängt. *Arctium Lappa* (die Blätter zwischen den Händen gerollt gegen Hautkrankheiten), *Physalis Alkekengi* (die Früchte zu Umschlägen bei Ischias), *Viscum album* (eine Panacee, als Thee getrunken, auch gegen Sterilität, unter Bevorzugung der auf den für heilig gehaltenen Weidenbäumen gewachsenen Mistel), *Populus tremula* (die in Stücken zerschnittene Rinde bei Verletzungen als die Eiterung verhinderndes Mittel aufgelegt), *Allium victorale* (bei Katarrhen, auch als Zaubermittel), *Acorus Calamus* (bei Magenleiden durch Trinken schlechten Wassers, auch bei Kopfweh und Katarrhen), endlich *Polyporus officinalis*, der auf Lärchentannen wächst und vorzugsweise von den Kurilen kommt. Von nicht in Europa heimischen Medicinalpflanzen der Ainos mögen noch folgende Erwähnung finden:

*Seseli Libanotis* var. *sibirica* Led. Die Wurzel dieser stark aromatischen Umbellifere ist als Infus bei schweren Erkältungen und allen epidemischen Krankheiten ganz besonders geschätzt und wird auch mit Tabak vermischt geraucht. Ihr Aino-Name ist Upen. *Angelica refracta* Schm. Der Wurzelstock der als Yakara kina oder Mo-shiu-kina bezeichneten Umbellifere wird im Dekokt bei Magenschmerzen und Brustkrankheiten verwandt. *Aralia cordata* Thunb. Der zerschnittene Wurzelstock dient bei Wunden, die von Bären oder anderen Thieren herrühren, äusserlich. *Adenocaulon udhaerescens* Max. Die Blätter sind ein Hauptmittel gegen die Hautvergiftung durch Sumach. *Artemisia sacrorum* Ledeb. var. *latiloba*. Stark aromatische, an Klippen und Sandbänken häufige, buschartige Species, Karnui noya genannt, sehr geschätzt. *Petasites japonicus* Miq. Ein starkes Dekokt der sehr bitteren Blüthentriebe wird gegen heftige Erkältung genommen. Die Pflanze wird auch als Gemüse genossen. *Cynanchum caudatum* Max. Theils Gemüsepflanze, trotzdem die nicht gar gekochte Wurzel die Bewegung und Empfindung lähmt, theils als Arzneipflanze in den verschiedensten Richtungen benutzt, z. B. im Dekokt bei Wunden zur Beschränkung der Eiterung, besonders aber bei Pocken, auch als Kaumittel zum Schutze gegen ansteckende Krankheiten. *Elsholtzia cristata* Willd. Diese aromatische Labiate wird als Thee genossen und gegen die Folgen des Rausches besonders empfohlen. *Lindera hypoglauca* Max., sehr stark aromatisch, bei Magenschmerzen geschätzt. *Daphne chinensis* Lam. var. *breviflora*. Die ganze Pflanze gilt als giftig, besonders aber Beeren und Wurzel. Die Kohle dieser wird bei Furunkeln oder auf schmerzende Stellen applicirt. *Betula Ermani* Cham.; die in dünnen Fetzen sich ablösende Rinde dient als Pflaster zum Verband von Wunden; ebenso die frische, in heissem Wasser erweichte Rinde von *Salix multinervis*. *Alnus japonica* Sieb. und Zucc. Die Abkochung der sehr bitteren Rinde wird bei Magenschmerzen und auch unmittelbar nach der Geburt getrunken. *Picea ajanensis*. Das Harz dient als Wundmittel, wie bei uns

Terpentin. *Cremastra Wallichiana* Lindl. Die Wurzel dieser Orchidee wird bei Zahnschmerzen gekaut und dient zur Bereitung von Klebstoff. *Polygonatum giganteum* Dietr. var. *falcatum* Maxim. Bei Geschwüren an Zunge und Lippen wird ein Stück des Wurzelstockes Kindern in den Mund gesteckt, bis die Schmerzen aufhören. *Magnolia kobus* DC. Dekokt der Rinde gegen Erkältungen; in Pestzeiten legt man ein Stück der Rinde ins Trinkwasser; auch wird eine dünne Abkochung als Thee getrunken. *Schizandra chinensis* Baill. Stiele in dünner Abkochung als Specificum gegen Schnupfen; auch gegen Seekrankheit empfohlen. *Actinidia arguta* Planch. Der im Frühjahr reichlich ausfliessende Saft dieses Klimmstrauches gilt als vorzügliches Expectorans. Die Structur des Stammes ist eigenthümlich; Jahresringe und Markstrahlen sind nicht vorhanden, dagegen eine Menge grosser, runder, offener Poren, weshalb man Kreuzschnitte des Stammes zu Tabaksdosen verwendet. *Phellodendron amurense* Rupr. Die gelbe, ausserordentlich bittere Rinde wird als feuchtes Kataplasma bei allen Verletzungen durch Fall, bei Verbrennungen und Augenentzündungen verwendet. Die Innenrinde gilt als Specificum gegen Wundwerden zwischen den Zehen bei Reisen. Die Beeren werden gegessen und als Expectorans benutzt. *Pierasma ailanthoides*. Die bittere Rinde gilt als giftig, eine Abkochung dient als Antipediculosum. Der Name bedeutet „thiertödtender Baum“. *Aesculus turbinata* Bl. Die getrockneten Früchte dienen zu Abkochungen zum Waschen von Wunden, auch bei Pferden gegen Augenentzündung. *Pueraria thunbergiana* Benth. Die geröstete Wurzel dient äusserlich bei Quetschungen. Der Wurzelstock ist sehr reich an Stärke und wird von den Japanesen (nicht von den Ainos) als Nahrungsmittel geschätzt. *Cladrastis amurensis* Benth. var. *Buergeri* Max. Der Rinde des Baumes werden toxische Wirkungen zugeschrieben. Man applicirt sie bei inneren Schmerzen äusserlich.

Ueber die *Heil- und Nutzpflanzen von Formosa* wird ein Bericht von Augustin Henry<sup>1)</sup> mitgetheilt, der mannigfache Irrthümer älterer Angaben von Reisenden oder Consuln berichtigt. So ist es unrichtig, dass man in Formosa verschiedene Species *Caladium* zur Gewinnung des Satzmehles der Wurzelknollen gewinne. Die amerikanische Aroideengattung *Caladium* kommt in Ostasien nicht vor, und es handelt sich offenbar um Verwechselung mit *Colocasia*. Indigo wird auf Formosa aus *Indigofera tinctoria* und *I. Anil*, nicht aber aus *Polygonum tinctorium* gewonnen; letzterer wird in Japan und in der Mandschurei, aber nicht in Formosa cultivirt, wo *P. orientale* und *P. chinense* wild sind, aber keinen Indigo liefern. Zucker wird nur von *Saccharum officinarum*, wovon mehrere Varietäten vorhanden sind, bereitet, nicht von *Sorghum saccharatum*. Auch die Chinesen machen aus dieser Pflanze keinen Zucker, und der gebräuchliche Name „Chinese Sugar cane“ ist unrichtig, obschon die Zuckerhirse im Thale des

1) Kew Bullet. No. 111 u. 112, 65.

Yantze Kiang gebaut wird. Von Gramineen werden auf Formosa Weizen, Mais, Reis, *Sorghum vulgare* und einige Species *Setaria* (Hirse) gebaut. In der Nähe von Taika an der Nordwestküste baut man eine Art *Cyperus*, aus der man Matten, auf denen die Chinesen im Sommer zu schlafen pflegen, fabricirt, die einen bedeutenden Handelsartikel bilden. Die Pflanze wird aus Samen gezogen und ist perennirend; man hält die Felder wie Reisfelder unter Wasser. Die Pflanze ist botanisch bisher nicht bestimmt. Von Leguminosen werden *Pisum sativum*, Soja *hispida*, *Lablab vulgaris* und verschiedene Arten *Phaseolus* gebraucht; auch der indische Bohnenbaum, *Cujarus indicus*, wird der Samen wegen cultivirt; man bereitet aus den Bohnen Mehl, woraus man Kuchen macht. Oelpflanzen sind *Sesamum*, *Arachis*, *Jatropha curcas*, *Aleurites cordata* und *Ricinus communis*. Zur Papierfabrication in China und Japan verwendete Pflanzen, wie *Broussonetia papyrifera* und *Wikströmia*, wachsen zwar auf Formosa, bleiben aber unbenutzt, dagegen gebraucht man dort wie in China das Mark der sog. Reispapierpflanze, *Fatria papyrifera*. Als Faserpflanzen werden der Nesselhanf, *Boehmeria nivea*, in China meist als Hanf, auch als Chinagrassfaser bezeichnet, *Ananas* und *Corchorus capsularis*, die Jutepflanze, gebaut. *Corchorus olitorius*, die sich von *C. capsularis* durch ihre länglichen Früchte leicht unterscheidet, kommt auf Formosa als Unkraut vor, dient aber nicht zur Jutegewinnung. Die sogenannte Tientsinjute stammt nicht von *Corchorus*, sondern von *Abutilon Avicennae*. Als Savage cloth (Wildentuch) werden drei Arten von den Eingeborenen verfertigte Kleidungsstoffe gemacht; einer in Tamsui von der sehr grobfaserigen wilden *Boehmeria*, ein anderer in dem Kaligebirge aus der Innenrinde der Wurzel wilder Maulbeerbäume und ein dritter aus der Innenrinde von *Sterculia platanifolia*, in Formosa unter dem Namen Chingtungbaum bekannt. — Eigentliche Medicinaldrogen werden von Formosa, Kampher und Galgant ausgenommen, wenig exportirt. Gelegentlich geht die Rinde von *Morus alba* und eine Art *Dendrobium* ins Ausland. Ingwer wird nur zu localem Gebrauche cultivirt, und in dem Kaligebirge kommt eine Art *Cinnamomum* vor, welche die Eingeborenen wie Zimmt verwenden. Tamsui exportirt einige Arten Seetang, die in Kew als *Gelidium Amansi Lamx.* und *Suhria prestoides Ag.* bestimmt wurden, ausserdem Thee und Tabak. Im Gebirge kommt auch die Aroidee vor, von welcher die vor mehreren Jahren aus Polynesien eingeführte und gegen Neuralgien benutzte Tonga stammt, *Epipremum mirabile*, eine colossale Liane, die bis zum Gipfel der höchsten Bäume emporklimmt, mit grossen, gezackten und löcherigen Blättern. Zu erwähnen ist auch der grosse und dunkle Wurzelknollen von *Dioscorea rhipogonoides Oliv.*, womit die Fischer ihre Netze und Kleider gelb färben. Man gebraucht dazu die Abkochung der in kleine Stücke zerschnittenen Wurzel, die in gleicher Weise auch in Hongkong, Kwangsi und Tonkin Benutzung findet. Die Wurzel

ist der „falsche Gambier“ der Franzosen; sie verdiente chemische Untersuchung.

John R. Jackson<sup>1)</sup> giebt in nachfolgendem eine kleine Auslese der *Drogen von Formosa*, deren botanische Abstammung indessen nicht bei allen sicher ist. *Morus indica* L. Die Wurzelrinde dieses Baumes wird bei Brustleiden, Blutspeien und Harnbeschwerden gegeben. *Verbena officinalis* L. dient als Blutreinigungsthee. Säuglingen wird der Aufguss bei Mundausschlag gegeben. *Plantago major*. Die schleimhaltigen Samen werden als Diureticum etc. verwendet. *Trifolium globosum* soll sich bei Augenleiden sehr wirksam erweisen. *Asparagus lucidus* Lde. Die fleischigen, durchscheinenden, spindelförmigen Knollen werden zum Trocknen auf Bänder gereiht und nehmen allmählich eine schmutzig braune Farbe an. Sie sind geruchlos und fast ohne Geschmack. Man giebt die Droge bei Brust- und Magenleiden auch als Ersatz für *Scilla*. *Dichondra repens* Forst soll ihren Namen den Blättern verdanken, welche einem Pferdehuf ähnlich sehen. Die Droge ist ein werthvolles Diureticum und wird auch äusserlich angewendet. *Amomum* sp., eine sehr kostbare Droge, welche als blutstillendes Mittel angewendet wird. Die Wurzel von *Berberis Lycium* findet als Fiebermittel bei Rheumatismus u. s. w. Verwendung. *Celosia argentea* L., ein überall vorkommendes Unkraut, welches von den Chinesen gern gegessen und bei Skorbut, sowie einer grossen Anzahl anderer Leiden verordnet wird. *Lonicera Periclymenum* wächst in der Umgebung von Tamsui in grossen Mengen und wird namentlich äusserlich bei Schwellungen, Abscessen etc. angewendet. Innerlich giebt man die Droge bei Rheumatismus, Syphilis etc. Die getrockneten Blüthen sollen einen tabakähnlichen Geruch besitzen. *Dolichos ensiformis*. Die Blüthen sollen ein gutes Emmenagogum sein; die Wurzel wird bei Erkrankungen der Harnblase gegeben. Die Früchte von *Xanthium Strumarium*, welche von den Chinesen als Tonicum, Antiperiodicum und Diureticum, bei Hautkrankheiten, Fieber und Zahnschmerzen gegeben werden. Das aus der Wurzel und den Blättern bereitete Extract soll bei Geschwüren, Karbunkeln u. s. w. gute Dienste leisten. *Taraxacum officinale* wird innerlich und äusserlich bei Geschwülsten, Schlangenbissen u. s. w. verwendet. Die Hülse der Arecafrucht giebt man bei Magenleiden, auch bildet sie den Bestandtheil zertheilender Salben. *Silene* sp. soll in Folge des Saponingehaltes zertheilende Eigenschaften besitzen. Die rothen Samen werden als Stypticum und Diureticum verwendet. *Fibraurea tinctoria*, eine auf den malayischen Inseln vorkommende Menispermacee. Man verwendet die Droge bei kolikartigen Beschwerden. Die Pflanze enthält einen Farbstoff, welcher zusammen mit Indigo das chinesische Grün liefert. *Vitex* sp. kugelförmige, beerenartige Früchte, welche bei Kopfschmerz, Katarrh

1) Chemist and Druggist, 1895, Vol. XLVII, 324.

etc. gegeben werden und auch das Wachsthum des Bartes befördern sollen. Eine stark duftende Melissenart findet als Stimulans, Carminativum und Tonicum Verwendung. *Belamcanda punctata*. Aussen schwarze, innen chromgelbe Rhizome von scharfem Geschmack, werden häufig bei Brustleiden angewendet. Ausserdem soll das Rhizom ein gutes Expectorans, Carminativum und Diureticum sein. *Piper Futokadsura* wird bei Erlahmung und arthritischen Affectionen gegeben. *Commelina communis*. Die getrockneten Blätter besitzen diuretische und erweichende Eigenschaften; innerlich giebt man die Droge bei Fieber und Dysenterie etc. Die getrockneten Zweige von *Mentha arvensis* sind sehr geschätzt als Carminativum, Antispasmodicum, Stomachicum, Adstringens etc. *Aristolochia Kaempferi*. Die daumgrossen Wurzeln, welche in den chinesischen Bazaren angetroffen werden, sollen ein kräftiges Emeticum, Purgativum und Anthelminticum sein. Die Knollen von *Lilium longiflorum* oder *L. candidum* giebt man bei Erkrankungen der Lunge und auch als Tonicum. Die Samen von *Cassia Tora* dienen auf Formosa zur Behandlung von Augenkrankheiten. *Momordica cochinchinensis*, eine Cucurbitacee mit carmoisinrothen Früchten, welche mit vielen kurzen Stacheln besetzt sind und eine grosse Anzahl von flachen, braunen,  $\frac{3}{4}$  Zoll langen Samen enthalten. Diese letzteren werden bei Darmerkrankungen, Schwellungen und Geschwüren gegeben. Die dornigen Früchte von *Tribulus terrestris* (Zygophyllacee), welche als Tonicum und bei Blutarmuth gegeben werden. *Scirpus capsularis* wird als Diureticum namentlich bei Kindern gerühmt. Das Mark der Stengel dient zum Offenhalten eiteriger Fisteln oder auch als Menstruum für andere Drogen.

Weniger bekannte *argentinische Arzneimittel* sind nach Gache <sup>1)</sup> folgende: *Guaco* (*Micania gonoclada*), eine Kletterpflanze, die vorzugsweise zu Pflastern gegen Schlangenbiss verwendet wird. *Aguaribay* dient zu Pflastern bei Quetschungen, als Infusum gegen Husten, sowie als Emmenagogum. *Granadilla*, wild wachsende Pflanze von  $\frac{1}{2}$ —2 m Höhe, deren Wurzelrinde, mit Reiswasser gekocht, gegen Dysenterie verwendet wird (*Grenadillo* fand Ref. in der Litteratur als *Brya Ebenus* angegeben). *Tasi*, eine Kletterpflanze, deren Wurzeln und Früchte milchtreibende Eigenschaften haben. *Doradillo* (*Scolopendrium?* Ref.), eine kleine, in Wäldern sehr verbreitete Pflanze, deren Infuse als Brech- und Laxirmittel dienen. *Guagabo* (*Eugenia spec.?* Ref.), ein gegen Diarrhöen angewendetes Adstringens, die Frucht dient gegen Mandelentzündungen. *Llanten*, eine sehr häufige, als Adstringens gebrauchte Pflanze. *Yerba del Pollo*, dient als Dekokt, als Diureticum und Digestivum. *Una*, ein stacheliger Strauch, dessen Blätter mit Oel auf Furunkeln und Wunden aufgelegt werden.

1) La med. moderne 7. ann. No. 91.

W. R. Lawrence<sup>1)</sup> bringt bemerkenswerthe Mittheilungen über die *Drogen von Kaschmir*. Die von *Cannabis Indica* (Bhang) gewonnene Droge nennen die Eingeborenen „charras“, in Srinagar wird sie „ganja“ genannt. Die Blätter werden zum Zwecke des Rauchens oder der Bereitung von Getränken nicht verwendet, dagegen wird aus ihnen ein „majun“ genanntes berauschendes Genussmittel dargestellt. Eine in Kaschmir sehr gewöhnliche Pflanze ist eine *Artemisia*-Species. Aus ihren Blättern wird ein Präparat Namens „Jbsantin“ hergestellt. Die frische Pflanze von *Nurthex asa foetida* wird in Astor zu Küchenzwecken verwendet; die *Asa foetida* des Handels scheint dagegen dort nicht bekannt zu sein. Die eingeborenen Aerzte schreiben jeder Pflanze heilsame Eigenschaften zu. Die gebräuchlichsten Arzneigewächse sind *Aconitum heterophyllum*, *Hyoscyamus niger*, *Macrotomia Benthami*, *Viola serpens*, *Artemisia*, sp., *Pegarium harmala*, *Euphorbia thomsoniana*, *Pichorrhiza kurrooa*, *Berberis lycium*, *Senecio jacquemontiana*, *Salvia*, sp., *Podophyllum emodi*, *Colohicum luteum* und *Atropa belladonna* sind gemein, finden aber keine medicinische Anwendung. Die botanischen Quellen einer grossen Reihe anderer Arzneimittel konnten nicht ermittelt werden. Im Anschluss an *Hyoscyamus niger* werden folgende Giftpflanzen genannt: *Impatiens Roylei*, *Aconitum napellus*, *Datura stramonium*, *Atropa lutescens* und *Rhus acuminata*. Die Samen von *Datura stramonium* werden exportirt. Die Wurzel von *Saussurea lappa* besitzt einen Irisgeruch mit einem Anklang an Veilchen und ist von commercieller Bedeutung. Ihr Verkauf bildet ein Staatsmonopol, während die Blätter von *Macrotomia Benthami* und die Blätter und Samen von *Hyoscyamus niger* gangbare Handelsartikel bilden. Veilchen werden gesammelt und die Samen der Quitte werden in grossen Mengen nach dem Punjab exportirt. Die Blüthen von *Salix caprea* liefern für Parfümeriezwecke ein ätherisches Oel und die Rosen von Kaschmir wurden früher zur Fabrication von Rosenöl benutzt.

Aus dem Bericht über den Stand von s'Lands plantentuin (bot. Garten) in Buitenzorg im Jahre 1894<sup>2)</sup> sind folgende Mittheilungen erwähnenswerth: *Erythroxyton Coca* var. *Spruceanum* enthält in den Blättern Methylsalicylat, in wässrigem Destillat Aceton und Methylalkohol; *Patchouly*-Blätter gaben zur Blüthezeit ebenfalls Aceton; *Polygala variabilis*  $\beta$ , *albiflora*, *P. oleifera* und *javana* enthalten in den Wurzeln ebenfalls Methylsalicylat, besonders die erstere. *Indigofera galegoides*. Das äther. Oel enthält Benzaldehyd, Blausäure, Methylalkohol; aus eingeweichten Blättern erhält man Aethylalkohol; ebenso aus den Blättern des Guatemala-Indigo. *Polygonum tinctorium*: Die Blätter enthalten Indigo (cultivirt in Tijbodas). *Jasminum glabriusculum* und *Ficus Ribes* (gambir. vetan.). Rinde und Blätter dienen als Mittel gegen Malaria, Boorsma fand hauptsächlich Gerbsäure. — Unter den culti-

1) Pharm. Journ. 4. Serie No. 1388. 1896, 15 Febr.  
Weekbl. v. Nederl. 1896. No. 43.

2) Pharm.

virten Bignoniaceen enthielten *Spathodea*-Arten Spuren Alkaloide und einen amorphen wasserlöslichen Bitterstoff, Gerbsäure, *Oroxylum indicum*, *Millingtonia hortensis* u. A. krystall. Oroxylin. Unter den Oleaceen fand man in *Nyctanthes arbor tristis* Spuren Alkaloide und einen Bitterstoff. *Frazinus*-Arten, deren Blätter zu Cigaretten verwendet werden, enthielt kein Alkaloid, gaben aber, angezündet, einen Opium ähnlichen Geruch. *Visinia robusta*, var. gab geringe Mengen Alkaloid, krystallisirtes Kohlenhydrat und krystall. Bitterstoff. *Fagraea peregina* (Loganiaceae) enthält in seiner sehr bitteren Rinde kleine Mengen eines flüchtigen Alkaloids und viel Bitterstoff. *Scaevola Koenigii* dient als Arzneimittel gegen beri-beri und gab aus Bast und Blättern einen krystallisirbaren Bitterstoff. *Glochidium molle*, dessen Blätter als Mittel gegen Schlangenbiss gelten, enthielt keinen pharmakologisch wichtigen Bestandtheil. Ein grosser Theil der geleisteten Arbeit befasste sich mit der Untersuchung der in Java gebauten Theesorten nach einer ziemlich umständlichen Methode der Coffeinbestimmung.

Ueber einige japanische Nahrungsmittel; von O. Loew <sup>1)</sup>.

*Balanites Roxburghii* Planch. Die unreife Frucht findet, namentlich beim Vieh, Anwendung als Anthelminticum und Purgans; sie enthält einen saponinartigen Stoff. Die reifen Samen geben nach Gehe u. Co. <sup>2)</sup> bis 50 % fettes Oel (Zachunöl), welches geschmacklos, gelblich, langsam trocknend ist.

Aus einer Arbeit von Hanausek <sup>3)</sup> über die Abstammung der *Tahitinüsse* geht hervor, dass die sogenannten polynesischen Steinnüsse nicht von Tahiti, sondern von den Carolineninseln und den Salomonsinseln zu uns kommen und dass dieselben von drei Arten der Gattung *Colococcus* abstammen, nämlich von *C. carolinensis* Dingl., *C. salomonensis* Warb. und *C. vitiensis* Wendl.

Ueber *Tannah pelandjan* veröffentlicht A. van Meerten <sup>4)</sup> eine Studie. *Pohon pelandjan*, ein botanisch noch nicht bestimmter Baum Central-Borneos, bekommt, sobald er ca. 40 cm Durchmesser hat, einen dunklen Kern, aus welchem die Eingeborenen eine dunkle Flüssigkeit Namens Minjac pelandjan abzapfen, indem sie Löcher in den Baum hacken. Dieser Minjac pelandjan scheidet beim Stehen eine erdige Masse ab Namens *Tannah pelandjan*, welche als Mittel gegen Hautkrankheiten Verwendung findet. Verfasser stellte sich die Aufgabe, die chemische Zusammensetzung und die physiologische Wirkung von *Tannah pelandjan* zu ermitteln. 10 g des Stoffes wurden zu diesem Zwecke der Reihe nach mit Petroläther, Aether, Alkohol und Benzol extrahirt. Der Auszug mit Petroläther reagirte sauer. Der Verdampfungsrückstand betrug 1 % des Rohstoffes und erwies sich als eine freie Säure, die Verf.

1) Mitth. der Deutsch. Ges. f. Natur- und Völkerkunde Ostasiens 1896, Bd. VI, Hft. 57. 2) Handelsber. 1896. Sept. 3) Zeitschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. s. w. 1896, 17. 4) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1896. Okt.



bequemlichkeitshalber Harzsäure nennt. Dieselbe bestand aus drei Stoffen; die Bleiverbindung des ersten ist in Aether wie in Alkohol unlöslich, die des zweiten ist in Aether löslich, wird aber durch Alkohol gefällt, die des dritten ist in Alkohol wie in Aether löslich. Von allen dreien wurde eine Lösung der Natriumseife in Wasser dargestellt. Diese Auflösungen gaben mit Bromwasser Fällungen und mit Eisensalzen violette Verbindungen, die beim Erwärmen braun und beim Abkühlen violett werden und die sich in Chloroform mit violetter Farbe lösen. Durch Silbernitrat werden alle 3 Seifen gefällt. Der Rückstand des ätherischen Auszuges der Droge löste sich zum Theil in Alkohol; auch diese Lösung bestand aus Harzsäuren mit den Eigenschaften der in der Lösung mit Petroläther enthaltenen. Dasselbe Resultat gab die Lösung mit Alkohol. Was die physiologische Wirkung betrifft, so verursachte die spirituöse Lösung der Seife wie der directe spirituöse Auszug der Droge Entzündung der Haut. Auf einen Staphylococcus übte die Lösung entwicklungshemmende Wirkung aus.

## B. Drogen des Pflanzenreiches.

### Abietineae.

Die übliche Annahme, dass die verschiedenen *Säuren der Abietineenharze* den einzelnen Arten dieser Harze eigenthümlich sind, erfährt durch E. Rimbach <sup>1)</sup> eine erhebliche Modification. In einem Muster amerikanischen Kolofons fand Rimbach nämlich keine Abietinsäure, sondern nur Dextropimarsäure, welche man fast immer als dem Galipot eigenthümlich angesehen hatte. Die Untersuchungen ergaben, dass die Ansicht, die Hauptrepräsentanten der Abietineenharzsäuren, die Abietin- und Dextropimarsäure, seien an die einzelnen Harze gebunden, zu verlassen ist; man wird vielmehr ein wechselweises Vorkommen, dessen tiefere Ursachen sich allerdings noch unserer Beurtheilung entziehen, als das wahrscheinlichste ansehen müssen. Eine genauere Untersuchung möglichst zahlreicher Proben verschiedener sicherer Abstammung und Provenienz nach dieser Richtung hin würde von Interesse sein.

Bastin und Trimble <sup>2)</sup> veröffentlichten eine grössere Studie über *nordamerikanische Coniferen*, deren eingehendere Besprechung an dieser Stelle geboten erscheint. Ausser einer Uebersicht über die Nadelhölzer im Allgemeinen, ihren Bau und die einzelnen Gattungen, Untergattungen und Arten, sowie der hauptsächlichsten Producte von Coniferen, wird in detaillirter Weise die Weymouthkiefer, *Pinus Strobus*, als Repräsentant der Pinusarten mit weichem Holze, der Untergattung *Strobus*, sowie die botanisch nahe ver-

1) Ber. d. pharm. Ges. 1896. Heft 2.  
1896, 21.

2) Amer. Journ. of Pharm.

wandte Art vom Himalaya, *Pinus excelsa* Wall. besprochen. In Europa ist die Abtheilung der Kiefern mit weichem Holze bekanntlich durch die Zirbelkiefer oder Arve, *Pinus Cembra*, in Japan durch *P. parviflora* vertreten; im westlichen Theile der amerikanischen Union finden sich ausser der als Weisskiefer bezeichneten *Pinus Strobus* noch *P. Lambertiana*, *P. monticola*, *P. flexilis* und *P. albicaulis*. *P. Strobus* ist der hauptsächlichste Bauholz liefernde Baum in der grossen Fichtenregion Nordamerikas von Minnesota bis zur Küste und in Canada. Als höchste Höhe, die der Baum erreicht, werden 175 Fuss, als grösster Durchmesser in Mannshöhe über dem Grunde 5 Fuss angegeben. Sowohl *P. Strobus* als *P. excelsa* enthalten in Blättern, Stamm und Wurzelrinde reichlich eisengrünendes Tannin, wie aus der folgenden Uebersicht der für absolut trocknes Material gültigen Procentzahlen hervorgeht:

	Blätter	Stammrinde	Wurzelrinde
<i>Pinus Strobus</i>	2,57	9,35	6,48
<i>Pinus excelsa</i>	3,56	8,36	6,68

Die Analyse bezieht sich bei beiden Arten auf Theile von jungen Bäumen, die in der Nachbarschaft von Philadelphia wuchsen. Das Material war im November gesammelt. Das Tannin fand sich bei *Pinus Strobus* in vielen Zellen der Cambiumzone, in zahlreichen grossen Parenchymzellen der Bastschicht, in zahlreichen Parenchymzellen der Rinde, in den zwei bis drei Kreisen körniger Zellen, welche die Harzgänge in der Rinde umgeben, in vielen Collenchymzellen unter dem Periderm, in vielen Zellen des Phellogens und jungen Korkes und in Begleitung von Farbstoff in der Korkschicht überhaupt; auch in manchen Parenchymzellen des Markes, nur in kleinen Mengen in den jüngeren Tracheiden nächst der Cambiumzone, in einzelnen Markstrahlen des Xylems und in einzelnen der Secretionszellen, von denen die Harzgänge im Xylem umgeben sind. Das Zurücktreten des Tannins im Xylemgewebe gegenüber dem Cambium trifft für Stamm und Wurzel zu. In den Blättern findet es sich in grosser Menge in vielen Zellen des Mesophylls, nicht in der Endodermis, reichlich im Phloëm. Die Rinde und die Rindenschicht des Stammes enthält reichlich Schleim in grossen, breiteren Zellen, die auch Oleoresin enthalten. Solches ist keineswegs auf die Secretionsbehälter oder die diese umgebenden zwei bis drei Zellreihen beschränkt, sondern kommt auch in vielen Parenchymzellen der Rinden und Bastschicht, in den Markstrahlenzellen, die das Xylem kreuzen, in einzelnen Tracheiden des Xylems und in vielen Parenchymzellen des Markes vor. Im Ganzen ist aber die harzig-ölige Materie im Xylem weit weniger reichlich als in dem äusseren Gewebe vorhanden. In den grossen Parenchymzellen der Rinde sind auch Calciumoxalatkrystalle vorhanden. Stärkemehlkörnchen von verschiedener Form, theils rund, theils länglich, ellipsoidisch oder keulenförmig, meist einfach, mit einem als schwacher centraler

Fleck angedeuteten Hilum trifft man hauptsächlich in den Zellen der Rinde oder Mittelrinde. Im *Pinus excelsa* fehlen Bastfasern.

Ferner besprechen Bastin und Trimble<sup>1)</sup> die zu der Gruppe *Pinaster* gehörigen *Pinus*-arten, die sich durch ihr dunkles, hartes und harzreicheres Holz von den Angehörigen der Gruppe *Pinus* wesentlich unterscheiden. Dieser Abschnitt der Arbeit ist um so wichtiger, als er die hauptsächlichste in Amerika zur Gewinnung von Terpentinproducten benutzte Species, *Pinus palustris* Mill. behandelt, deren Verbreitungsbezirk in dem südlichen Theile der Union ein sehr ausgedehnter ist. Ausser der Beschreibung von *Pinus palustris* geben Bastin und Trimble noch solche von *Pinus austriaca*, die indess in Amerika nur angepflanzt als Zierbaum vorkommt, und von *Pinus rigida* Miller aus dem östlichen Theile der nordamerikanischen Union, deren Wohnsitz von Neu-Braunschweig bis Georgia und vom östlichen Kentucky bis Ohio geht. Sie wächst auf felsigem, dürrem, sandigem Boden und kann eine Höhe von 80—90 Fuss erreichen. Sie war in älterer Zeit eine Quelle für Terpentin in den Nordstaaten und im südlichen New-Yersey, West-Pennsylvanien und in Theilen der Neu-Englandstaaten für Theer. Auffällige Verschiedenheiten des Baues des Stammes der drei genannten Species unter einander und gegenüber den *Pinus*-arten der Gruppe *Strobus* scheinen nicht zu existiren. *Pinus palustris* charakterisirt sich durch sehr grosse Rindenzellen und zerstreute Steinzellen in der Mittelschicht; auch waren die Zellen weit reicher an Oleoresin. Auch die Vertheilung der Gerbsäure ist die gleiche wie bei *Strobus*. Der Niederschlag, den die Gerbsäure mit Eisenchloridlösung giebt, ist grünlich schwarz, in einzelnen Zellen der drei in Rede stehenden Arten mitunter blauschwarz, vermuthlich in Folge der Anwesenheit von anderen mit Tannin verwandten Stoffen, die gleichzeitig gefällt werden. Bastin und Trimble<sup>2)</sup> sind durch ihre Untersuchungen über die Structur von *Pinus palustris* zu der Ansicht gelangt, dass ein intimer Connex zwischen den Oleoresinen und der Gerbsäure der Coniferen besteht. Daraus, dass ein Secretbehälter sich in einem Haufen weniger dünnwandiger Zellen bildet, die reich an körnigem Protoplasma sind, welches frühzeitig Mengen von Tannin darbietet, und dass dann später oleoresinöse Substanzen auftreten, mit deren Zunahme Tannin und Protoplasma abnehmen, bis schliesslich die Wände verschwinden und eine mit Oleoresin gefüllte Höhlung entsteht, lässt sich folgern, dass das Oleoresin aus dem Gerbstoffe hervorgeht. Während der gedachte Raum sich bildet, unterliegen die Zellen der Nachbarschaft allmählich analogen Veränderungen, so lange sich der Secretbehälter vergrössert, und man findet dann nebeneinander einen mit Oleoresin völlig gefüllten Centralraum, ein Gebiet von Zellen unmittelbar um diesen, in denen viel Oleoresin und wenig Protoplasma sich findet, und weiter nach aussen zu eine Schicht sehr körniger Zellen, die

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 65.

2) Ebenda 137.

reich an Protoplasma und Tannin, aber arm an ätherischem Oele oder Oleoresin sind. Bei *Pinus palustris* sind auch die älteren Markstrahlzellen mit Oleoresin gefüllt, enthalten aber wenig Tannin, während die jüngeren sich grade entgegengesetzt verhalten. Für die Entstehung von Tannin aus Stärkemehl geben die Untersuchungen von Pinusarten keine Stütze; der Umstand, dass das Amylum in der Wurzel viel reichlicher vorkommt als im Stamm, während das Tannin in beiden gleich ist, spricht dagegen. Tannin ist in allen Theilen des Protoplasma, selbst im Kern, und auch, obschon weniger reichlich, in den Meristemzellen vorhanden, dagegen nur in geringer Menge in den Zellwandungen, in die es rasch nach dem Absterben diffundirt. In jungen Reservoiren ist das Oleoresin stets flüssiger und in Körnchen vorhanden, ebenso in den Zellen, die die Behälter umgeben, in älteren Behältern bildet es halb feste, unregelmässige Massen. Der Tanningehalt beträgt in absolut trockenen Nadeln junger Bäume von *Pinus palustris* 7,93, in der Stammrinde junger Bäume 18,88, in der Stammrinde alter Bäume 5,64%. — Von der in Afghanistan und im nordwestlichen Himalaya wachsenden Cheer oder Emodi-Fichte, *Pinus longifolia* Roxb., welche einen ganz vorzüglichen Terpentins liefern soll, gab die absolut trockne Rinde, die in ihrer Heimath als Gerbmateriale benutzt wird, 14,62% Tannin. Asche ist in frischer *P. palustris*-Rinde zu 1,34, in der Rinde der Emodi-Fichte zu 2,33% vorhanden.

Drei für die Terpentingewinnung im Süden der Union nicht unwichtige Species sind *Pinus cubensis* Grieseb., die in dem südlichsten Theile der Union und auch in Westindien wachsende *Pinus cubensis* Grieseb., ferner *Pinus Taeda*, die an der Küste der amerikanischen Südstaaten sehr verbreitet ist, und die kurzblättrige oder gelbe Fichte, *Pinus echinata* Mill. (*P. mitis* Michx.). Von den genannten ist *Pinus Taeda* ausserordentlich reich an Oleoresin, das sich nicht allein in den Secretbehältern, sondern auch im Parenchym der Mittel- und Innenrinde, in den Markstrahlen, im Marke und in den Tracheiden nachweisen lässt, und nur bei *Pinus palustris* in noch grösserer Menge vorhanden ist. Bei *Pinus Taeda* und *P. cubensis* ist das Oleoresin weit flüssiger, so dass beide mehr Terpentinöl und weniger Harz liefern. Der Tanningehalt ist bei *P. echinata* und *P. Taeda* ziemlich dem anderer Pinusarten entsprechend, während sich in der absolut trocknen Rinde von *Pinus cubensis* nur 1,36 Gerbsäure nachweisen liess. *Pinus echinata* wird in Nordcarolina ziemlich häufig zur Terpentingewinnung benutzt; doch ist nur die Anbohrung junger Bäume gewinnversprechend, da sie etwa  $\frac{2}{3}$  soviel Terpentins wie *P. palustris* liefern und 6—7 Jahre in Arbeit genommen werden können. — Bastin und Trimble<sup>1)</sup> lassen Beschreibungen und mikroskopische Bilder von Schnitten des Stammes und der Blätter von *Pinus resinosa* Ait., *P. glabra* Walter, *P. montana* Du Roy,

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 321.

*P. virginiana* Mill. und *P. sylvestris* L. folgen. Von diesen sind *P. montana*, die Zwerg- oder Mughofichte von Südeuropa, und *P. sylvestris* keine eigentlichen Amerikaner, werden aber häufig in Parks und Gärten kultivirt. *Pinus resinosa* ist die rothe oder norwegische Fichte, die besonders im nördlichen Theile der Vereinigten Staaten von Maine bis Minnesota und in Canada wächst und dort einen Durchmesser von etwa 2 Fuss an der Basis und eine Höhe von 50—75 Fuss erreicht. Abgesehen von der Verwendung des Holzes hat sie bisher als Nutzpflanze keine Bedeutung, doch ist der Gerbsäuregehalt der durch rothe Färbung ausgezeichneten Rinde so gross, dass diese als Gerbmateriale wohl benutzt werden könnte. Während die Blätter in absolut trockenem Zustande 2,60% Tannin enthalten, finden sich in der Wurzelrinde 8,40 und in der Stammrinde sogar 12,67%. Auch der Harzgehalt ist relativ gross, doch sind die oleoresinösen Materialien mehr auf die Secretbehälter und die diese unmittelbar umgebenden Zellen beschränkt und nicht so weit verbreitet wie bei *Pinus palustris*. *Pinus glabra* ist die Spruce Pine von Südcarolina und Florida, ein kleiner, schon in der Nähe des Erdbodens sich verästelnder, 40—60 Fuss hoher Baum mit weisslichen, glatten Zweigen und etwa 2 Zoll langen, einzeln stehenden Zapfen, deren Schalen ohne Dornen sind. Der Gerbsäuregehalt der Rinde ist gering (3,56%). *Pinus Virginiana* Mill. (*P. inops* Aiton) wird in Amerika als Scrub Pine (Besenreiserfichte) oder Jerseyfichte bezeichnet. Der 15—40 Fuss hohe Baum, dessen dunkler, rauher Stamm selten mehr als 1 Fuss im Durchmesser hat, wächst auf schlechtem Boden von Long Island bis Südcarolina und westlich bis Kentucky. Am häufigsten ist er im südlichen New-Jersey, im östlichen Virginien und in einigen Theilen von Pennsylvanien. Obgleich er ansehnliche Mengen von Oleoresin enthält, das nicht bloss in den Secretbehältern und in den diese begrenzenden secretirenden Zellen, sondern auch in vielen Tracheiden des Xylems und in gewöhnlichen und gerbsäureführenden Zellen des Rindenparenchyms vorhanden ist, wird er nur in unbedeutendem Maasse zur Harzgewinnung verwendet. Zum Gerben ist er wegen seines geringen Tanningehaltes (4,82%) nicht besonders nutzbar. Besser würde sich dazu die Rinde unserer Föhre oder Kiefer eignen, die übrigens in denselben Theilen, wie *P. Virginiana*, und ausserdem auch in den Markstrahlen Oleoresin enthält. Von *Pinus sylvestris* in der Nähe von Philadelphia gaben die Nadeln 6,84, die Wurzelrinde 13,17 und die Stammrinde 16,91% Gerbstoff.

Weitere Abschnitte der Arbeit von Bastin und Trimble<sup>1)</sup> behandeln die sog. Spruces, die unserer Rothtanne, *Picea vulgaris* Link (*Picea excelsa* Lom.), in Nordamerika Norway Spruce genannt, nahestehen und nicht nur des Harzes wegen, sondern auch weil die grünen Zweige zur Bereitung eines bei Skorbut geschätzten Bieres dienen, medicinische Bedeutung haben. Be-

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, Juli u. August.

sonders gilt dies von der wegen ihres dunklen Stammes und ihrer dunklen Zweige als Black Spruce bezeichneten *Picea nigra* Link, von welcher das sogenannte Spruce Gum stammt, das man früher mit Unrecht von *Tsuga Canadensis* ableitete. Dieses ist das ausschwitzende, nicht durch Einschnitte oder Hiebe gewonnene Harz. Spruce Gum wird hauptsächlich in Maine, New-Hampshire, Vermont und Kanada gesammelt. Es giebt ein bei 100° siedendes Terpen, der Harzrückstand ist von Colophonium dadurch verschieden, dass er keine Abiätinsäure enthält und mit Salpetersäure Pikrinsäure liefert. Der das Spruce Gum producirende Baum findet sich in Labrador, in der Gegend der Hudson Bay, an der Mündung des Mackenzieflusses, durch ganz Kanada, an dem Ostabhange des Felsengebirges und in dem nordöstlichen Theile der Union. Südlich geht er bis Pennsylvanien und Michigan. Er wird nicht über 70 Fuss hoch und erreicht einen Durchmesser von 3 Fuss. Durch seine flaumigen Zweige, dickere und gewöhnlich dunkelgrüne oder leicht graugrüne Blätter, eiförmige Zapfen und gezähnte Schuppen unterscheidet sich *Picea nigra* Link von der unter günstigeren Bedingungen weit höheren, 150 Fuss erreichenden, in den Oststaaten der Union aber selten über 100 Fuss hohen White Spruce, *Picea alba* Link. Diese Fichtenart gehört Neufundland, Labrador, der Hudsonabay-Region, und überhaupt dem nördlichen Theile von Nordamerika an und kommt in der Union im nördlichen Theile der Staaten Maine, New-Hampshire, Vermont, New-York, Michigan, Wisconsin und Minnesota, an dem nördlichen Gestade des oberen Sees, in Dakota und Montana, auch in Kanada und Britisch-Kolumbia vor. Ihre Rinde ist heller als die der anderen *Picea*-Arten, ebenso die Blätter; die Zapfen sind länglich walzlich, hängend, schlaff, hellbraun, die Schuppen dünn und ganzrandig. Ein sehr hoher Baum ist auch eine in den Gebirgen von Kolorado, Wyoming und Utah vorkommende, als Blue Spruce von Kolorado bezeichnete Species mit glatten und glänzenden Zweigen, dicker, grauer Rinde, walzlichen Zapfen und eirunden, mehr oder weniger ausgerandeten, wellenförmigen und zurückgebogenen Fruchtschuppen: *Picea pungens* Engelm., die übrigens nicht wie die beiden genannten Arten und unsere Rothtanne, Wälder bildet, sondern nur einzeln vorkommt. Charakteristisch für alle diese Arten sind die vierkantigen, oben und unten gekielten Blätter, die im Centrum eine centrale Säule haben, die ein kleines, gewöhnlich deutlich doppeltes, kollaterales Fibrovasculärbündel enthält und vom Mesophyll durch eine deutliche Endodermis getrennt ist. An den Seitenwinkeln der Blätter kommen längliche Oelröhren vor, die aber häufig nicht von einem Ende zum andern verlaufen. Das Tannin der Rinden entspricht der Eichengerbsäure. Es ist sehr reichlich vorhanden, in der absolut trockenen Stammrinde von *Picea alba* zu 21,63, in der Wurzelrinde zu 19,09 %. Von der Black Spruce konnte nur Zweigrinde analysirt werden, die erheblich weniger (12,13 %) Tannin lieferte. Bei einem in Pennsylvanien als Zierpflanze an-

gepflanzten Exemplare von *Pinus pungens* ergab sich ein Tannin-gehalt von 8,66% in der Stammrinde (neben 5,18% Harz) und in der Wurzelrinde von 17,51%. Eine ebenfalls bei Philadelphia gezogene europäische Rothtanne gab im Stamm und Wurzelrinde 17,39 und 17,40% Tannin.

Zur Gattung *Abies* übergehend, geben Bastin und Trimble<sup>1)</sup> eine eingehende Beschreibung der den Canadabalsam liefernden Balsam- oder Gileadfichte, *Abies balsamea*. Diese Fichtenart kommt an der Nordgrenze der Union von Maine bis Minnesota und nordwärts bis zur Honduras Bay, sowie am Ostabhange der Rocky Mountains, auch in Neubraunschweig, Neuschottland und Newfoundland vor. Der bis 90 Fuss hohe, an der Basis bis 24 Zoll hohe Baum hat einen glatten, graulichbraunen Stamm mit zahlreichen Balsamblasen in der Rinde und pyramidal angeordneten Aesten. Die Borke stösst sich leicht ab; das Holz ist weiss oder leicht bräunlich, das Kernholz etwas dunkler, es ist ziemlich leicht und nicht sehr dauerhaft. Die Wurzeln sind mit einer tiefrothen, über der Erde blasser Rinde bekleidet. Aus der Anatomie sind die zahlreichen Balsambehälter der Mittellrinde sowie vereinzelte Schleimzellen und viele mit Gerbstoff erfüllte Zellen hervorzuheben. In der Innenrinde finden sich Bänder von Gerbstoffzellen. Die linealen, sitzenden,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Zoll langen, unten silberweissen Blätter enthalten viel Gerbstoff. Der Wurzelrinde entzog absol. Alkohol 18,55% rothbraunes Extract, aus welchem sich in Petroläther eine nur geringe Menge flüchtigen Oels löste. Wasser löste daraus eine 10,60% der Rinde entsprechende Menge; der Rückstand war eine rothbraune, harzige Masse. Nach Behandlung der Rinde mit absol. Alkohol wurde sie mit Wasser erschöpft; diese Lösung enthielt Glykose und ein wenig Schleim. Feuchtigkeit 8,95%. Die Stammrinde lieferte Extract mit absol. Alkohol 18,07%, grün, nach dem Erwärmen weich, etwas in Petroläther löslich. Der Rückstand hinterliess mit Wasser behandelt 9,92% harzige Substanz und Chlorophyll. Wasser löste aus der Rinde (nach dem Erschöpfen mit Alkohol) Glykose und viel Schleim. Feuchtigkeit 7,4%. — Den Blättern wurden mit absol. Alkohol 13,53% extrahiert; Petroläther löste eine erhebliche Menge Farbstoff und flüchtiges Oel, Wasser löste Farbstoff und hinterliess 3,01% Harz und Chlorophyll. Nach dem Alkohol löste Wasser noch Glykose und ein wenig Schleim. Feuchtigkeit 41,26%. An Asche wurde gefunden: in Wurzelrinde 5,68%, Stammrinde 3,37%, Blättern 4,48%, an Gerbstoff 11,93% resp. 12,49% und 5,13%. Sie bestand aus Carbonaten, Phosphaten und Silikaten des Kaliums, Calciums und spurenweise Eisens. Der Gerbstoff gehört zur Gruppe der Eichenrindengerbstoffe und ergab C=60,41, H=6,21. — Zur Gattung *Abies* gehört ferner die 50—70 Fuss hohe sog. Doppelfichte der Hochgebirge von Tennessey und Nordcarolina, *Abies Fraseri*

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 554.

Lindl. (mit kleinen, sehr dicht stehenden Nadeln und nur halb so langen und um  $\frac{1}{3}$  kürzeren Zapfen), auch die als Zierpflanze viel angepflanzte, aus der Krim und dem Kaukasus stammende *Abies Nordmanniana* und eine als Königsfichte oder Färberfichte bezeichnete Art vom Himalaya, *Abies Webbiana* Lindl., die eine Höhe von 150 Fuss und einen Umfang von 30 Fuss erreicht und den Namen Färberfichte deshalb führt, weil die Eingeborenen aus den Zapfen eine violette Farbe bereiten. Alle diese Arten enthalten reichlich Tannin, das zur Gruppe der Eichengerbsäure zu gehören scheint. Der Gehalt beträgt in

	Abies balsamea	Abies Fraseri	Ab. Nord- manniana	Ab. Web- biana
Wurzelrinde	11,93	12,28	10,95	7,81
Stammrinde	12,49	11,03	9,50	—
Blätter	5,13	6,98	—	—

Die Mittelrinde aller Arten enthält zahlreiche Balsamgänge, die bei *Abies Canadensis* am häufigsten sind, ausserdem unregelmässig vertheilte Schleimsäcke und viele kleine, meist tanninhaltige Parenchymzellen, in der äusseren Schicht auch Steinzellen, besonders bei Rinden älterer Bäume. Im Xylem finden sich keine Secretionsbehälter und das Tannin beschränkt sich hauptsächlich auf Markstrahlen und Mark. Die Mittelrippe besteht aus zwei divergirenden collateralen Bündeln von geringer Grösse, die von einander durch grosse dünnwandige Zellen geschieden und von einem mehrschichtigen Pericyclus umgeben sind; die das Ganze einschliessende Endodermis besteht aus grossen Zellen mit wenig verdickten Wandungen und bildet einen fast vollkommenen Kreis, nicht, wie bei Pinusarten, eine Ellipse.

Ueber zwei *Terpentinarten aus Birma* macht Henry Armstrong<sup>1)</sup> Mittheilungen. Sie stammen von *Pinus khasya* und *P. Mercusii* ab. Der von der erstgenannten Art abstammende war grau, dick, teigig, mit vielen Holzstücken, der von *P. Mercusii* dünner und klarer. Aus diesem liessen sich 19, aus jenem 13 bis 17 % ätherisches Oel erhalten. Terpentin und Oel haben gleichen geringen, aber charakteristischen Geruch, der selbst schwächer als beim französischen Terpentin sich geltend macht. Beide Oele sieden nahe bei 155°, doch scheint das Oel von *P. Mercusii* grössere Mengen eines höher siedenden Antheils einzuschliessen. Das spec. Gewicht beträgt bei 20° C. 0,8610 (*P. Mercusii*) bis 0,8627 (*P. khasya*). Beide sind rechtsdrehend; das Rotationsvermögen beträgt bei dem Oele von *P. khasya* ungefähr so viel wie bei französischem Terpentingöl (+ 36°28'), bei dem von *P. Mercusii* ist es schwächer (31°45').

Auch über die *Terpentinindustrie in den Vereinigten Staaten* enthält die Arbeit von Bastin und Trimble<sup>2)</sup> ausführliche Mittheilungen, aus welchen nur folgende Angaben hier gemacht

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, Mai 370.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 243.



werden können. Der grösste Aufschwung der Industrie datirt von 1844, wo die Destillation, der bis 1842 nur etwa die Hälfte des Rohmaterials unterworfen wurde, von den Verschiffungsorten in die Wälder selbst verlegt wurde und auch Georgia, Florida und die östlichen Golfstaaten in die Reihe der Terpentin producirenden Staaten eintraten. Gegenwärtig liefert *Pinus palustris* die grösste Menge der Terpentinproducte, die Production von Frankreich und Oesterreich beträgt kaum  $\frac{1}{10}$  der Gesamtproduction. Die für die Gewinnung des Terpentins geeignetsten Bäume sind kräftige Fichten von 15 Zoll Durchmesser; Bäume von 10 Zoll Durchmesser liefern das Doppelte an Harz wie dünnere, doch werden trotz der geringeren Ausbeute auch achtzöllige Exemplare in der bekannten Weise verwerthet. Dass bei dem bis jetzt üblichen von den Verfassern ausführlich beschriebenen Verfahren grosse Verluste an Terpentinöl geschehen, ist allgemein anerkannt. Inwieweit ein neues patentirtes Verfahren von J. C. Schuler, für welches auch Carl Mohr sich ausgesprochen hat, und das auf Vermeidung des Aushauens von Boxes und Ersatz dieser durch eiserne oder irdene Becher beruht, sich allgemeinen Eingang verschaffen wird, muss die Zukunft lehren. Ueber die Theerproduction in Amerika berichtet der Aufsatz, dass die grösste Menge auf Nordcarolina fällt; kleinere Mengen, vorwaltend zu localem Gebrauche, werden in Südcарolina, Georgia und anderen Südstaaten gewonnen.

#### Acanthaceae.

*Andrographis paniculata* Nees. Diese einjährige Pflanze ist heimisch in Vorderindien, Ceylon, Java, wird dort auch cultivirt und ist in Westindien und auf Mauritius eingeführt. Die ganze Pflanze und ihr wässeriger Auszug sind von stark bitterem Geschmack, weshalb sie nach der Art des Enzian, der Quassia u. s. w., viel angewendet wird. Eine genauere Untersuchung der sicher sehr werthvollen Droge fehlt noch; Flückiger und Hanbury haben nur die Abwesenheit eines Alkaloides und die Gegenwart einer geringen Menge von Gerbstoff nachgewiesen. Zu bemerken ist für den Fall, dass die Droge bei uns Berücksichtigung finden sollte, dass manche der auf sie angewendeten indischen Namen auch für eine ebenfalls bitter schmeckende andere Pflanze, die Gentianacee *Swertia Chirata* Ham, die die *Herba Chiratae* liefert, benutzt werden. Um *Andrographis* auch im verkleinerten Zustande recognosciren zu können, muss man, wie Gehe u. Co.<sup>1)</sup> nach Mittheilungen von C. Hartwich berichten, auf die im Gewebe vorkommenden, für viele Acanthaceen überhaupt charakteristischen Cystolithen von Calciumcarbonat achten. Diese sind in den Blättern von langwalzenförmiger Gestalt. In der Rinde des Stengels kommen dieselben Formen vor, daneben auch mehr rundlich-ovale.

1) Handelsber. 1896, Sept.

## Amaryllidaceae.

*Agave*. Ueber die *Verwendung der Agaven* macht J. Mulford<sup>1)</sup> einige interessante Mittheilungen. Die Faser benutzen die Indianer des Südwestens zur Bereitung von Säcken, Sattelzeug, Seilen u. s. w. Die saftigen Theile liefern Nahrungsmittel und Getränke, ja sogar eine seifige Flüssigkeit zum Waschen; die Blütenstiele dienen als Angelruthen und Lanzenstiele und zum Wohnungsbau. Das bestgekante Product der Agaven ist das mexikanische Nationalgetränk Pulque. Im 10. Jahre der Pflanze, wenn sie sich anschickt ihren Blütenschaft emporzusenden, wird der um diese Zeit reichlich vorhandene süsse Saft gesammelt und der Gährung unterworfen. Jede Pflanze liefert Monate lang täglich etwa 3 Gallonen Saft. Zur Gewinnung des Getränkes dienen *Agave Americana*, *A. Mexicana* und *A. atrovirens*. Durch Destillation des Pulque bereiten die Mexikaner eine scharfe giftige Flüssigkeit Namens „Mescal“. Es wird ferner ein grosses Loch gemacht, mit Steinen ausgekleidet und darin ein Feuer angezündet. Wenn dasselbe ausgebrannt ist, werden Agavestengel, von denen alles ausser den saftigen Theilen entfernt ist, auf die heissen Steine gebracht, mit Gras und Erde bedeckt und 2—3 Tage gedämpft, nach welcher Zeit alles mit Ausnahme der Fasern zu einer wohlschmeckenden, nahrhaften, gallertartigen Masse umgewandelt ist. Havard sagt: „Beim Kochen entwickelt sich eine grosse Menge Traubenzucker, welcher in Verbindung mit Citronensäure als Citro-Glykosid vorhanden ist. Beim Erhitzen oder beim Behandeln mit kaltem Wasser wird er in Freiheit gesetzt“. Beim Auspressen geben die jungen Blätter einen säuerlichen Saft von abführender und diuretischer Wirkung, der daher als Antiscorbuticum Verwendung findet. Die Apachen bevorzugen *A. Palmeri* und *A. applanata*, die Panama-Indianer *A. Utahensis*.

Ueber die *Mexikanische Agave und ihre wirthschaftliche Bedeutung* äussert sich auch ein unbenannter Verfasser<sup>2)</sup>. Die Pflanze, welche den „Pulque“ liefert, wird zwar *Agave Americana* genannt, ist indessen mit dieser in Texas und New-Mexico wild wachsenden Art nicht identisch, da die wilde Agave einen bitteren, die mexikanische dagegen einen süssen, zuckerreichen Saft liefert, welcher Lakmuspapier röthet, diuretische, laxative und emmenagoge Wirkung hat und gegen Scorbut Verwendung findet. In den Blättern wurden ein scharfes, flüchtiges Oel, ein Gummiharz, Lignin und anorganische Salze gefunden; eine daraus bereitete Salbe wirkt blasenziehend. Das von den Blättern ausgeschwitzte Gummi löst sich nur theilweise in Wasser.

Mit dem Namen *Sisalhanf* werden bekanntlich die Blätterbastfasern mehrerer Arten *Agave* in Yucatan und Mexico bezeichnet. Der Name der Pflanze in Yucatan ist Hennequen. Nach

1) Pharm. Review, Vol. 14, 1896, No. 9.

2) The Pharm. Era, Vol. XVI, 1896, No. 6.

Morris<sup>1)</sup> unterscheidet man in Yucatan zwei Sorten, grüne und weisse. Hennequen verde ist die ursprüngliche Yaxqui; die Blätter davon sind nicht gezähnt und haben eine hellgrüne Farbe. Sie ist auch auf die Bahamainseln verpflanzt, wo sie gut gedeiht. Botanisch ist sie von Morris als *Agave rigida* var. *sisalana* bestimmt. Die Hauptpflanze in Yucatan ist dagegen Hennequen blanco, ursprünglich Sacqui genannt, deren Blätter weiss bereift und am Rande gezähnt sind. Morris bezeichnet den weissen Sisalhanf als *Agave rigida* var. *elongata*.

Ueber Anbau und Gewinnung der Fasern von *Agave*-, *Fourcroya*- und *Sansevieria*-Arten bringt M. Gürke<sup>2)</sup> ausführliche Notizen. *Agave rigida* (Sisalhanf) wird in Mittelamerika und Westindien, besonders auf den Bahamas, ferner auf den Turkos, Caicos- und Windwards-Inseln, auf Trinidad und in Britisch Honduras cultivirt. In Amerika werden hauptsächlich *Agave rigida* var. *sisalana* Engelm. und var. *elongata* Jacobi in mehreren Culturformen gebaut. (Ueber die Cultur siehe das Original). Nach dem dritten Jahre werden die mindestens meterlangen Blätter abgeschnitten und sofort unter Wasserzufluss auf Maschinen entfasert. Die Faser von *Agave americana* L. ist geringwerthiger. — *Fourcroya F. gigantea* Vent: liefert den Mauritiushanf und wird besonders auf Mauritius angebaut. *F. cubensis* ist in Westindien häufig; die daraus gewonnene Faser wird zugleich mit dem Sisalhanf zur Ausfuhr gebracht. — *Sansevieria* ist eine im tropischen Afrika, im Kaplande, auf den ostindischen Inseln und im tropischen Asien verbreitete Siliaceengattung. In Afrika liefern Fasern: *S. guineensis* (L.) Wild, *S. longiflora* Sims, *S. cylindrica* Boj. und *S. Ehrenbergii* Schweinf. In Ceylon ist *S. zeylanica* heimisch und wird dort wie in Ost- und Westindien cultivirt. — Mit Rathschlägen über den Anbau dieser Faserpflanzen in unserer ostafrikanischen Kolonie schliesst die Arbeit.

#### Anacardiaceae.

*Mangifera Indica* L. Die reifen Früchte sind die in den Tropen als Obst von leichtem, charakteristischem Terpentinegeschmack beliebten Mangos. Unreif, wie sie Gehe u. Co.<sup>3)</sup> vorgelegen haben und von C. Hartwich beschrieben werden, dienen sie ihres offenbar bedeutenden Gerbstoffgehaltes wegen als adstringirendes Mittel. Der Geschmack ist daneben etwas pfefferartig. Die einzelnen Früchte sind wenige Centimeter gross, durch das Zusammentrocknen faltig, von schwärzlicher Farbe, der Kern noch wenig ausgebildet. In der Fruchtwand fanden sich viele schizogene Sekretschläuche. Die getrockneten Blüten werden auch als Adstringens, speciell bei Diarrhoe, benutzt.

*Rhus aromatica* ist ein in Canada und den Vereinigten Staaten vielfach vorkommender, etwa 1 m hoher Strauch, gleich denen

1) durch Pharm. Ztg. 1896, 584.  
Berlin 1896, No. 4.

2) Notizbl. d. kgl. bot. Gart.

3) Handelsber. 1896, Sept.

von *Rhus toxicodendron*, dreizähligen, beim Zerreiben aromatisch riechenden Blättern und mit scharlachrothen, beerenartigen, in traubenförmigen Bündeln stehenden Früchten, welche im reifen Zustande 10 % Citronensäure in Form des Calciumsalzes enthalten. Die Wurzelrinde ist schon in den achtziger Jahren von Amerika aus als Heilmittel empfohlen und in Form eines Fluidextractes angewendet worden. Die s. Zt. von L. von Itallie beschriebene Droge kommt zu uns in bis zu 10 c langen und bis zu 4 mm dicken rinnenförmigen Stücken, welche unter einer rostbraunen Aussenfläche eine rothe Innenseite verbergen. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Parenchymzellen vielfach mit morgensternförmigen Krystallen von Calciumoxalat angefüllt. Die Rinde verliert, bei 105° getrocknet, etwa 13 % an Gewicht und hinterlässt beim Verbrennen über 12 % einer hellgrauen Asche, unter deren Bestandtheilen auch Borsäure hervorgehoben wird, während unter den näheren Bestandtheilen der Wurzelrinde 5 % fettes Oel, sowie bis zu 16 % Gallussäure und Gerbsäure Erwähnung finden. Alkaloide konnten nicht aufgefunden werden. Eine Tinctur der Wurzelrinde ist neuerdings gegen Enuresis nocturna empfohlen worden. (Ueber Auszüge von *Rhus aromatica* siehe Galenische Präparate.)

*Rhus coriaria*. Der zum Gerben, Färben, sowie in der Kattundruckerei verwendete Sumach besteht aus den getrockneten und gepulverten Blättern des Genus *Rhus*, insbesondere *Rhus coriaria* (sicilianischer Sumach) und *Rhus cotinus* (venetianischer Sumach). Das gerbende Princip ist nach Löwe Gallusgerbsäure, derselbe stellte weiter fest, dass in den verschiedenen Sumachvarietäten Quercetin und Quercitrin enthalten sei. Das ist nach A. G. Perkin und G. Y. Allen<sup>1)</sup> nicht zutreffend, wenigstens soweit dies den sicilianischen Sumach betrifft. Der betreffende Farbstoff,  $C_{15}H_{10}O_6$ , bildet glitzernde, gelbe Nadeln, hat ähnliche färbende Eigenschaften, wie Quercetin und Fisetin, unterscheidet sich jedoch von diesen durch die Farbreactionen, die er mit verdünnten Alkalien liefert. Das schwefelsaure Salz bildet orangefarbene Nadeln, das Acetylderivat farblose, bei 203—204° schmelzende Nadeln. Bei der Schmelze mit Alkali liefert der Farbstoff Phloroglucin und Gallussäure. Diese Reactionen beweisen, dass er mit Myricetin, dem Farbstoff von *Myrica nagi*, identisch ist. Sicilianischer Sumach enthält ausserdem eine gewisse Menge freier Gallussäure.

*Rhus Toxicodendron*. J. L. D. Morison<sup>2)</sup> berichtet, dass die Blätter häufig mit denjenigen Blättern von *Ampelopsis quinquefolia* Mich. verfälscht vorkommen. Zum Nachweise dieser Fälschung weicht man die Droge mit Wasser auf. Die Blätter von *Rhus Toxicodendron* sind fiederförmig, mit 3 Blättchen, die von *Ampelopsis quinquefolia* handförmig, mit 5 Blättchen. Das Endblättchen von *Rhus* ist lang gestielt, eiförmig, geradlinig, mit

1) The Chemical News 1896, Vol. 74, No. 1919, 220.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 131.

scharfer Spitze und etwas keilförmiger Basis, fast ganzrandig — es giebt auch eine Varietät mit unten flaumigen und am Rande gekerbt-gezähnten bis buchtigen Blättern (*Rhus Toxicodendron* var. *quercifolium* Michx.) —; die Seitenblättchen sind fast sitzend, schräg oval, an der Basis unregelmässig zugespitzt, gekerbt- oder gezähnträndig und besitzen kurze, nahezu gleich lange Stiele. Beim Einsammeln sind die beiden Pflanzen leicht zu unterscheiden. Beide sind klimmend; *Rhus* besitzt zahlreiche Adventivwurzeln, während *Ampelopsis* den Blättern gegenüber Ranken entwickelt. Die Blüten beider Pflanzen sind klein und unscheinbar, die von *Rhus* sind gelblichweiss und stehen in axillären Rispen, die von *Ampelopsis* sind grün und stehen in cymösen Trauben. *Rhus* hat gelbe Steinfrüchte, *Ampelopsis* kleine, purpurne, bereifte Beeren. *Rhus Toxicodendron* besitzt endlich einen scharfen, die Haut und die Schleimhäute reizenden Saft, während *Ampelopsis quinquefolia* gänzlich indifferent ist.

George M. Beringer<sup>1)</sup> bringt eine Aufzählung von Giftwirkungen von *Rhus Toxicodendron*, *Rhus vernicifera*, *Rhus Michauxii* und der Früchte von *Semecarpus Anacardium*.

#### Anonaceae.

*Anona squamosa* L. ist der süßen Früchte wegen überall in den Tropen angebaut; die giftigen Samen und die Blätter finden als schweisstreibendes Mittel, die Rinde als drastisches Purgirmittel Verwendung. Die Samen dieser und anderer Arten werden zum Vergiften der Fische und zum Vertilgen schädlicher Insecten verwendet. Die Samen von *Anona squamosa* L. sind, wie Gehe u. Co.<sup>2)</sup> nach Mittheilungen von C. Hartwich berichten, bis 1,5 c lang, bis 8 mm breit, bis 5 mm dick, von graubrauner Farbe, glatt, an einem Ende, an dem im zerklüfteten Nährgewebe der kleine Embryo liegt, abgestutzt. Im Nährgewebe befinden sich zahlreiche Secrezellen, besonders reichlich an der Peripherie. Nach Dymock (*Pharmacographia Indica* I, p. 44) soll das Nährgewebe reichlich Stärke enthalten. Das ist bei den Gehe u. Co. zugesandten Samen nicht der Fall, auch nicht bei denen von der zum Vergleich untersuchten *Anona muricata*. Das Endosperm enthält als Reservestoff Fett und Aleuronkörner. Entweder hat wohl Dymock unreife Samen untersucht, oder er ist durch die eigenthümliche Reaction der Zellwände getäuscht worden. Diese werden nämlich mit Jod allein stark blau, dürften also aus Amyloid oder einer diesem nahestehenden Modification der Cellulose bestehen. Die Reaction ist so stark, dass Schnitte, mit Jod behandelt, nicht mit dem Mikroskop betrachtet, allerdings die Stärkereaction vortäuschen können.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, Vol. 68, No. 1, p. 18—19.

2) Handelsber. 1896, Sept.

## Apocynaceae.

*Acokanthera Schimperi*. Th. R. Fraser und Joseph Tillie<sup>1)</sup> geben eine historische Uebersicht der bisher über die *Acokanthera* Pfeilgifte veröffentlichten Arbeiten. Auf Grund ihrer Untersuchungen kommen sie zu dem Ergebniss, dass eine vollständige Kenntniss der A.-Species von besonderer Wichtigkeit ist, zumal einige krystallinische, andere, neuerdings aus Aequatorial-Ost-Afrika eingeführte Arten amorphe Glykoside liefern. Die Eigenschaften der krystallinischen Glykoside, welche aus der gut bestimmten A. *Schimperi* Benth. et Hooker erhalten wurden, stimmen mit denjenigen der krystallinischen aktiven Principien aus unbestimmten A.-Arten (Ouabaïo) und denjenigen aus den Samen unbestimmter *Strophanthus*-Arten aus West-Afrika überein. Der Name Ouabaïn wird für drei verschiedene Substanzen gebraucht; es musste daher wenigstens für das aus A. *Schimperi* dargestellte krystallinische Princip der Name *Acokantherin* festgesetzt werden. In pharmakologischer Beziehung haben sich Verschiedenheiten zwischen *Acokantherin* und *Strophanthin* nicht auffinden lassen.

*Apocynum cannabinum*. Zur Unterscheidung der in Nordamerika als nach Art von *Digitalis* wirkendes Mittel viel gebrauchten Wurzel von der oft damit verwechselten Wurzel von *Apocynum androsaemifolium* dient nach Lowe<sup>2)</sup> am besten die Phloroglucinprobe, wodurch die Gruppen verholzter Steinzellen sich roth färben. Die Substitution von *Apocynum androsaemifolium* ist um so begreiflicher, als die Pflanze weit häufiger als *Apocynum cannabinum* ist und im Westen oft ganze Morgen damit bedeckt sind.

Nach pharmakologischen Untersuchungen von Tarossoff<sup>3)</sup> ist *Apocynum cannabinum* ein starkes Herzgift.

*Aspidosperma Quebracho*. Den Farbstoff von *Quebracho colorado* studirten G. Perkin und Oswald Gunnel<sup>4)</sup>. Das Holz der genannten Droge enthält einen gerbstoffartigen Körper, der zur Darstellung von Marokko-Leder sich eignet und in Verbindung mit Alaun dem Leder eine hellgelbe Färbung verleiht. Derselbe soll nach Jean von dem Gerbstoff der Eichenrinde und dem des Kastanienholzes verschieden sein. Das *Quebrachoholz* enthält ausserdem einen gelben Farbstoff, der schimmernde, gelbe Nadeln bildet und Färbungen lieferte, die denen des Quercetins ähnlich sind. Er entspricht der Formel  $C_{15}H_{10}O_6$ , sein Benzoylderivat besteht aus farblosen, bei 180—181° schmelzenden Nadeln, das Acetylderivat aus farblosen, bei 196—198° schmelzenden Nadeln. Die Alkalischmelze lieferte Protocatechusäure und wahrscheinlich auch Resorcinol. Seine färbenden Eigenschaften sind denen des Fisetins  $C_{15}H_{10}O_6$ , des Farbstoffes von jungem *Rhus cotinus* iden-

1) Pharm. Journ. and Trans. 1895, IV, No. 1309, 76.

2) Amer.

Journ. of Pharm. 1896, 193.

3) La Médecine moderne 1896, VII, No. 75.

4) The Chemical News 1896, Vol. 74, No. 1919, 120.

tisch. Ausserdem isolirten die Verfasser aus der Droge noch Ellagsäure und eine beträchtliche Menge Gallussäure, welche letztere in ihrer Hauptmenge wohl während der Isolirung des Fisetins gebildet wurde.

*Carissa ovata* var. *stolonifera*. In der Rinde haben J. H. Maiden und H. G. Smith<sup>1)</sup> ein durch grosse Giftigkeit und Bitterkeit ausgezeichnetes *Glykosid* isolirt. Es löst sich leicht in verdünntem Alkohol und in heissem Wasser, wenig in absolutem Alkohol, nicht in Petroläther, Aether und Chloroform. Es ist amorph, leicht zerfliesslich und zeigt grosse Aehnlichkeit mit Strophanthin, wird aber durch Bleiessig und Tannin gefällt. Bei Lösung einer kleinen Menge Carrissin in conc. Schwefelsäure und Hinzufügen eines kleinen Stückes Kaliumdichromat entsteht prachttvolle smaragdgrüne Färbung.

Ueber *Geissospermum Vellozii* Fr. All., die Stammpflanze der als Fiebermittel bekannten Pereirarinde, bringt Th. Peckolt<sup>2)</sup> einige neuere Mittheilungen. Der vorzugsweise auf dem Orgelgebirge wachsende schöne Baum hat graufilzig behaarte Zweige, die mit spiralig gestellten, länglich elliptisch zugespitzten Blättern dicht belaubt sind. Im Jugendzustande sind die Blätter rostfarben sammethaarig, später glänzend grün. Blüten klein, gelbbräunlich filzig, geruchlos, Theilfrucht beerenartig, eiförmig, unreif haarig und gefleckt, reif glatt, gelb. — Die von Peckolt untersuchten Theilfrüchte waren jede von der Gestalt einer kleinen Birne, konisch, stark zugespitzt, hellgelb; die kleinen eiförmigen platten Samen sind mit einer hellbräunlichen, saftigen, sehr fest haftenden Pulpe umgeben, welche einen widerlich süssen Geschmack besitzt. Eine Theilfrucht wog 18,3 g, davon die milchreiche Fruchtschale 12,094 g. Frische Frucht mit Samen und Pulpe verliert 75,375 % Wasser und hinterlässt 0,794 % Asche. Die frischen Früchte enthielten 0,047 % Pereirin, von Geissospermin keine Spur. Die getrockneten Früchte lieferten mit Schwefelkohlenstoff extrahirt 3,053 % Kautschuk, ferner Fett, Harz etc. Das Fruchtpulver frischer Früchte, mit Petroläther extrahirt, 9,391 % Rückstand, der ein gelbliches, geruchloses, scharf schmeckendes Oel enthielt. In kaltem absol. Alkohol löste sich ein hellbräunliches Fett. Die mit Petroläther extrahirten Früchte wurden mit Aether erschöpft und die Flüssigkeit abdestillirt. Im Destillationsrückstand fand sich krystallinisches Geissosperminharz, welches in Aether, Chloroform, heissem Amylalkohol und siedendem absol. Alkohol löslich ist. — Die Blätter enthalten: Kautschuk 1,11 %, wachsartige Substanz 0,597 %, Weichharz 1,862 %, indifferentes Harz 1,622 %, Harzsäure 4,333 %, Pereirin 1,933 %, doch weiter keine anderen Alkaloide, ferner eine amorphe, scharfe Substanz und eisenschwärende Gerbsäure. Die trockenen Zweige lieferten 0,409 % Pereirin und 0,128 % Harzsäure. Die Rinde

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, Febr. 83.

2) Zeitschr. d. öster. Apoth. V. 1896, No. 34.

ist in Brasilien officinell und in Europa ziemlich bekannt. Sie wird in 0,2—1,5 m langen, 5—12 cm breiten und 9—11 mm dicken, gewöhnlich schon von der Korkschicht befreiten Stücken zum Markt gebracht. Die Aussenseite besteht aus einer dünnen, lockeren, mit tiefen unregelmässig unterbrochenen Längsrissen bekleideten Borke, welche an der Innenseite gelbrot ist. Die Bastschicht, der officinelle, das Pereirin enthaltende Theil, ist ockergelb, im Alter bräunlich, und besteht aus glatten, dünnen, sehr zähen, aneinanderliegenden Lamellen, die sich in dünne, leicht ablösbare Schichten trennen lassen. Frisch riecht die Rinde schwach, eigenthümlich, getrocknet ist sie geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Die Korkschicht ist geschmacklos. — Die lufttrockene Rinde enthielt: wachsartige Substanz 0,38 %, Harz 3,192 %, Harzsäure 1,06 %, Pereirin 2,72 %, Geissospermin 0,125 %, Extractivstoff, Stärke, Eiweiss etc. Gerbsäure wurde nicht gefunden, dagegen eine organische, in kleinen gelblichen Körnern krystallisirende Säure, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Pereirin ist in den verschiedenen Regionen der Rinde in wechselnder Menge vorhanden und zwar enthielt die Rinde der kleineren Zweige am wenigsten (0,409 %), die des oberen Stammtheiles am meisten (2,720 %). Das reine Pereirin bildet ein stahlweises, amorphes Pulver, ist geruchlos, schmeckt stark bitter, ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, löslich in Petroläther, Benzol, Aether, Chloroform, Amylalkohol, Alkohol und angesäuertem Wasser. Das Geissospermin von Hesse bildet kleine, in Wasser und Aether fast unlösliche, in Benzol, Chloroform, Amylalkohol, Alkohol und angesäuertem Wasser lösliche Prismen.

Das Vellosoin bildet gelblich gefärbte Krystalle, ist in Wasser nahezu unlöslich, in heissem Alkohol, wie in Aether und Chloroform löslich. Die Formeln sind: Pereirin  $C_{19}H_{24}N_2O$ ; Geissospermin  $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ ; Vellosoin  $C_{23}H_{28}N_2O_4$ . Alle drei besitzen toxische Wirkung, doch wird das Pereirin in Dosen bis zu 1 g gegeben, das Pereirinum hydrochloricum 2 bis 4 g pro Tag gegen Fieber. Bei perniciosem Wechselfieber giebt Peckolt (Sohn) in der fieberfreien Zeit Chinin sulf. 2,0 in Dosen von 0,5 g, während des Fiebers Pereirin 0,15 g, Pulv. arsenical. Bondin 0,05. Extr. q. s. ad. pil. 1, 2—3 stündlich 1 Pille. Bei Kindern wird auch Pereirinum valerianicum verordnet, sowie das Dekokt der Rinde zu Bädern.

*Plumiera acutifolia*. Ueber den von Boorsma daraus dargestellten Bitterstoff Plumierid siehe Jahresber. 1895, 28. E. Merck <sup>1)</sup> fand in der Rinde noch einen anderen Bitterstoff von der Formel  $C_{67}H_{72}O_{23} + 2H_2O$ .

*Strophanthus*. Die Handelsbezeichnung, welche unter Samen *Strophanthi hispid.* einen unbehaarten, bräunlichen Samen versteht, resp. unter dieser Bezeichnung eine derartige Droge liefert, deckt sich nicht mit den Vorschriften der neueren Pharmakopöen

1) Ber. 1896, Jan. p. 11—13; p. 130.



und den wissenschaftlichen Feststellungen. Als behaarter, in Wirklichkeit den Forderungen der Ph. G. III entsprechender Samen von *Strophanthus hispidus* DC. ist nur die als Samen *Strophanthi* Kombé im Handel befindliche Waare zu betrachten, was deshalb auseinander zu halten ist, weil die unter der Bezeichnung Kombé resp. *hispidus* im Handel gelieferten Sorten ganz ausserordentliche Preisunterschiede bedingen. Caesar u. Loretz<sup>1)</sup> haben die Bevorzugung und höhere Bewerthung des als Pharmakopöe-Waare überhaupt nur zulässigen *Strophanthus* Kombé nach den bislang vorgenommenen Prüfungen auch völlig berechtigt gefunden, denn dieser behaarte, gelblich grünliche Samen ergab die *Strophanthin*reaction immer intensiver als die unbehaarten, im Handel als *Strophanthus hispidus* gangbaren Sorten. Die Entölung des gestossenen Samens mit Petroläther vor der Pulverung, wie es die Ph. G. III für die Tincturbereitung vorschreibt, verdient jedenfalls den Vorzug, wenn man darauf Werth legt, eine blanke, kein fettes Oel mehr abscheidende Tinctur zu erhalten.

Um zu ermitteln, ob durch Eindampfen der Tinctur gewonnenes *Strophanthus*extract wie *Strophanthin* zu den wirksamen *Strophanthuspräparaten* gehören, stellten C. Wood und W. S. Carter<sup>2)</sup> eine Reihe physiologischer Versuche an. Dieselben ergaben zunächst, dass das Extract ein wirksames Mittel darstelle, Verff. schlagen daher vor, ein solches von constanter Zusammensetzung in die Ph. U. S. A. aufzunehmen, mit einem Gehalt, der in einem bestimmten Verhältniss zur Tinctur steht, da diese, nicht die Droge selbst, von den Aerzten als Normal-*Strophanthus*mittel angesehen wird. Auch das *Strophanthin* erwies sich als eine sehr wirksame Substanz, wodurch die Versuche von Rothziegel und Koralzewski bestätigt werden, die schon im Jahre 1888 *Strophanthin* des Handels in Tagesdosen von 1—3 milligramm hypodermal injicirten, und zwar ohne üble Nebenwirkungen zu sehen. Verff. halten das *Strophanthin* der Tinctur hinsichtlich der Reinheit seiner Wirkung für überlegen und wünschen auch dieses Mittel mit Prüfungsvorschriften auf seine Reinheit in die Ph. U. S. A. aufgenommen zu sehen.

#### Aquifoliaceae.

Einen werthvollen Beitrag zur Kenntniss der *Maté*pflanzen lieferte Th. Loesener<sup>3)</sup>. Derselbe behandelt die Geschichte, Abstammung, Gewinnung und Anwendung der *Maté*pflanze bezw. der Blätter und jungen Zweige derselben und widmet besonders den anatomischen Unterscheidungsmerkmalen der zahlreichen als *Maté* in den Handel gelangenden Ilexarten seine Aufmerksamkeit. In der Droge kommen folgende, der Reihenfolge ihrer Wichtigkeit nach angeordnete Pflanzen vor: *Ilex paraguariensis* St. Hil. Kahl

1) Handelsber. 1896, Sept.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 7.

3) Ber. d. pharm. Ges. 1896, 203.

oder schwach behaart, Blätter meist bis 5 cm lang, keilförmig in den Blattstiel verschmälert, am Rande entfernt kerbig gesägt, Mittelrippe oberseits garnicht oder wenig eingedrückt. Oberseite nur wenig dunkler als die Unterseite, schwarze Punkte auf der Unterseite fehlend oder selten. Man kann nur eine kahle und eine behaarte Varietät unterscheiden. Formen sind: *I. domestica* Reiss und *I. sorbilis* Reiss. — *I. amara* (Vell.) Loes. Blätter kahl, schmaler, kleiner und dichter gesägt als bei voriger Art; Mittelrippe oberseits eingedrückt, Oberseite dunkler als die Unterseite, letztere mit dunklen Punkten besetzt. — *I. affinis* Gardn. Blätter heller, länger, weniger dicht gesägt als bei voriger Art. Mittelrippe weniger deutlich eingedrückt, Punkte selten. *I. theezans* Mart. Blattform und Grösse wie bei *I. parag.*, Blätter dagegen ganzrandig, nur an der Spitze schwach gezähnt. — *I. Cuyabensis* Reiss. Habitus wie bei voriger Art, Blattbasis aber stumpfer, etwas gestutzt. — *I. dumosa* Reiss. Gleicht sehr der *I. amara*, Blätter aber getrocknet grün. — *I. diuretica* Mart. Kleinblättrigen Formen von *I. amara* sehr ähnlich, Blattbasis aber stumpfer und Sägezähnen bis an die Blattbasis heranreichend. — *I. conocarpa* Reiss. Von *I. amara* durch grössere, heller grüne, nach Spitze und Basis gleichmässig verschmälerte Blätter, von *I. affinis* durch dichter und schärfer gesägte Blätter unterschieden. — *I. Pseudothea* Reiss. Von *I. amara* durch oberseits hellere, an Spitze und Basis meist gleichmässig verschmälerte Blätter abweichend. — *I. Glazioviana* Loes. Kleinblättrig, mit nur etwa 2 cm langen, 1 cm breiten, dick lederigen, trocken grünen, ovalen oder verkehrt eiförmigen, an der Spitze schwach gesägten Blättern. — *I. Congohinha* Loes. Blätter wie vorige, aber dünner, dunkler, schmaler, an der Spitze spitzer mit abweichendem anatom. Bau. — *I. Vitis Idaea* Loes. Aehnelt *I. diuretica*, Blätter aber schärfer gesägt, Mittelrippe oberseits weniger eingedrückt; unter spitzerem Winkel abgehende Seitennerven. — *I. paltosoides* Reiss, gehört in dieselbe Gruppe, Blätter aber erheblich kleiner, reicher gekerbt als *I. Glazioviana*. — *I. chamaedryfolia* Reiss von *I. Glazioviana* durch unterseits deutlich hervorspringende Nerven und eine grössere Anzahl von Sägezähnen unterschieden. — *I. cognata* Reiss. Eine zweifelhafte Art. — *I. symplociformis* Reiss. Mit *I. conocarpa* sehr verwandt, von derselben durch stumpfbasisigere Blätter mit unterseits scharf hervortretenden zahlreicheren, dicht netzförmigen Nerven unterschieden. — Aus anderen Familien kommen im Maté folgende Arten vor: *Villarezia Congonha* (D. C.) Miers, eine Reihe von *Symplocos*-Arten und allenfalls noch *Psoralea glandulosa* L. — Loesener geht alsdann auf die Anatomie der Blätter ein, welche sehr charakteristische Merkmale liefert und giebt einen Bestimmungsschlüssel der Arten und Gattungen. — Als Consumländer für die Droge kommen in erster Linie Chile, Bolivien und Peru in Betracht, während nach Europa nur ein sehr geringer Theil der Ernte verschifft wird. Seinen Werth als Genussmittel verdankt der Maté seinem Gehalt an Coffein, welcher in den ge-

trockneten grünen Blättern 1,675 % und in den gerösteten (scharf gedörrten) Blättern nur noch 0,55 % beträgt. Diese Zahlen variiren je nach dem Standorte der Pflanzen und deren sonstigen Lebensbedingungen. Dem Kaffee und dem chinesischen Thee gegenüber besitzt der Maté den Vorzug, dass er weder zehrend noch aufregend wirkt. Er soll nicht nur in hohem Grade durststillend, sondern auch nahrhaft sein und auf das Centralnervensystem anregend wirken, ohne aufzuregen. Die Zubereitung des Maté ist sehr einfach. Die Zweige und Blätter werden mit der Hand oder in Mühlen zerkleinert und dann über freiem Feuer oder in eisernen Oefen gedörrt. Das fertige Product stellt entweder ein grünlich braunes Pulver dar, oder es kommt als ein Gemenge mehr oder weniger zerstückelter Blätter und Zweige in den Handel. Angewendet wird der Maté als Aufguss, wobei man mit Vortheil die Droge einige Minuten lang kochen lässt.

Zur Kenntniss des Maté lieferte auch P. Macquaire<sup>1)</sup> eine ausführliche Studie, in welcher er u. A. über die Ernte folgende Mittheilungen macht: Die Arbeiter dringen in die dichten Urwälder ein, schlagen die Zweige ab und unterziehen sie einer ersten Dörrung. Bald darauf häuft ein Arbeiter die Reisigbündel auf einem 3—4 m hohen Bambusgestell locker auf, unter welchem man ein mässiges Feuer unterhält. In dieser zweiten Operation werden nur die Blätter und jüngeren Zweige gedörrt, worauf man das fertige Pulver in Beutel aus Ochsenhaut presst, die man befeuchtet, fest zusammenschnürt und an der Sonne trocknen lässt. In Parana dörrt man seit einigen Jahren den Maté in eisernen Pfannen. In 100 T. Maté fand Byasson Apfelsäure, 3,92 Mineralsalze, 9,65 Harz, 2,38 Glykosid, 3,97 einer gelatinösen Fettsubstanz und 1,85 Coffein. Was das Coffein betrifft, so hält Gübler dasselbe mit dem Thein hinsichtlich der Molekularstructur wie der dynamischen Wirkung nicht für identisch, ebensowenig wie mit dem Coffein des Maté. Die Versuche, welche Macquaire zur Extraction der wirksamen Substanzen unternahm, ergaben zunächst, dass man nicht im Stande ist, der Droge die sämtlichen activen Stoffe mit Hülfe von Wasser zu entziehen. In den ersten Auszügen findet sich fast alles Coffein wie aller Gerbstoff; die übrigen Auszüge enthalten stets noch Extractivstoffe, Harze etc. Letztere lassen sich der durch Wasser erschöpften Droge durch Chloroform entziehen. Wendet man Aether an, so erhält man neben Harz noch eine fette Substanz, sowie ein ätherisches Oel. Behufs Bestimmung des Coffeins prüfte Verfasser die verschiedenen bekannten Lösungsmittel an der Hand mehrerer Methoden; er bezeichnet als die beste diejenige, welche auf der Erschöpfung des wässrigen Extractes beruht. Dieses wird in etwas Wasser gelöst, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform mehrere Male ausgeschüttelt. Die Lösungen in Chloroform werden zur Trockene abgedunstet, der Rückstand wird mit

1) Les Nouv. Remèdes, XII, 1896, No. 12.

heisser verdünnter Schwefelsäure (1:10) aufgenommen, die sauren Lösungen dampft man wieder ein und nimmt diesen Rückstand endlich mit Chloroform auf, das das Coffein rein zurücklässt. Auf diese Weise erhielt Verfasser aus 1 kg Maté 8,75 g Coffein. Verfasser stellte noch vergleichende Versuche zwischen dem Coffein des Maté und dem käuflichen Coffein an und fand, dass sie in Schmelzpunct, Farbenreactionen, Oxydationsproducten etc. durchaus übereinstimmten. Zum Schlusse der Abhandlung werden die physiologischen Eigenschaften des Maté eingehend beschrieben.

Nach Mittheilungen von B. Alexander Katz<sup>1)</sup> wird in Deutschland bereits minderwerthige Maté eingeführt. Die Minderwerthigkeit der Waare besteht darin, dass entweder die Stengel, welche Thein nicht enthalten, mit den Blättern in verschiedenen Mengen so zusammengestampft werden, dass in der entstehenden pulverigen Masse die Stengel nicht mehr erkennbar sind, oder dass den Blättern Stengel und Zweige absichtlich zugesetzt werden; reiner Maté besteht nur allein aus den Blättern des Yerbastraches, welche von grünlicher Farbe sind und einen eigenthümlichen, stark gewürzigen Geruch haben. Die Katz zur Untersuchung und Begutachtung übergebenen Proben Maté enthielten neben feinpulveriger Blättersubstanz noch bis zu 26 % werthloser Stengel. Im Durchschnitt enthielten 100 Th. Maté:

	A.	B.	
von Stengeln befreite gepulverte Waare			reine Original-
an Mineralstoffen:	7.37	7.24	blätterwaare
Feuchtigkeit:	10.38	9.88	Theile
Gesamtstickstoff:	1.81	2.05	"
Thein:	1.27	1.15	"
N (excl. Thein) $\times$ 6,25	9.00	10.75	"
Fett und Harz:	6.58	6.57	"
Gerbsäure:	7.60	7.74	"
In Wasser lösliche Stoffe:	36.69	31.18	"
Von der Asche waren löslich:			
in Wasser:	33.74	36.05	"
in Salzsäure:	70.69	71.24	"

Die Untersuchung der Asche ergab, dass die gefundenen Mengen von Mineralstoffen enthielten bei

	A.	B.	
an Kieselsäure und Sand:	1.57	1.83	Theile
Eisenoxyd und Thonerde:	1.12	1.09	"
Kalk:	0.84	0.83	"
Magnesia:	0.58	0.52	"
Schwefelsäure:	0.16	0.10	"
Phosphorsäure:	0.09	0.12	"

Es enthielten die veraschten Extracte aus 100 Theilen Maté:

	Beim Kochen:	Beim Brühen:	
an Reinasche:	2.63	2.61	Theile
Kieselsäure:	0.01	0.01	"
Eisenoxyd:	0.03	0.02	"

1) Centr.-Bl. f. Nahr.- u. Genussmittel-Chemie 1896, Heft 16.

	Beim Kochen:	Beim Brühen:
an Manganoxyduloxyd:	0.12	0.11 Theile
Kalk:	0.16	0.14 „
Magnesia:	0.43	0.46 „
Schwefelsäure:	0.12	0.18 „
Phosphorsäure:	0.07	0.07 „
Chlor:	0.28	0.22 „
Kali:	0.44	0.44 „

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Aschenuntersuchung der veraschten Extracte bei beiden Methoden der Extractgewinnung das gleiche Resultat ergibt. Die Aschensubstanz ist ausgezeichnet durch einen hohen Gehalt an Mangan- wie an Magnesiasalzen, die sehr wahrscheinlich auf die physiologische Wirkung von *Maté* von Einfluss sind.

#### Artocarpeae.

Der *Milchsaft* von *Antiaris toxicaria*, welcher unter dem Namen „Ipoo“ in Indien zur Erzeugung eines starken Pfeilgiftes benutzt wird, wurde von H. Kiliani<sup>1)</sup> an grossen Originalsendungen untersucht. Er schüttelte den Saft mit Aether aus (Lös. I), versetzte den wässrigen Rückstand mit Alkohol, worauf ein Niederschlag (II) entstand, der von der Lösung (III) getrennt wurde. Die Lösung III wurde eingeeengt und wieder mit Alkohol versetzt, wobei ein Niederschlag IV entstand. Nach Destillation der abgegossenen Lösung im Vacuum erhielt Verf. beim Vermischen des bleibenden dünnen Sirups mit absolutem Alkohol einen klebrigen Niederschlag V. Die hiervon getrennte alkoholische Flüssigkeit wurde verdampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt, worauf sich Antiarin (VI) abschied. Die Untersuchung der ätherischen Lösung I ergab die Anwesenheit von Antiarol und Antiarharz. Das Antiarol ist in kaltem Wasser schwer, in warmen leicht löslich, es schmilzt bei 146°, besitzt die Zusammensetzung  $C_9H_{12}O_4$  und ist der 1, 2, 3-Trimethylester des 1, 2, 3, 5-Phenetrols. Das krystallisirte Antiarharz scheidet sich aus kochend gesättigter alkoholischer Lösung in langen Nadeln vom Schmp. 173,5° aus, es ist in Aether und Petroläther leicht, in Alkohol schwer löslich. Die Analysen ergaben die Formel  $C_{24}H_{36}O$ . Das Antiarin, das Glykosid der Pflanze, erweicht bei 220° und schmilzt bei 225°; lufttrocken besitzt es die Formel  $C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$ . Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, zerfällt es in Antiarigenin und Antiarose, ein mit der Rhamnose isomerer Zucker. Das Antiarigenin ist in 95 %igem Alkohol schwer, in heissem Methylalkohol leicht löslich. Aus letzterer Lösung wird es durch Wasser abgeschieden. Es besitzt die Formel  $C_{26}H_{30}O_5$ . Eisenhaltige Schwefelsäure wird durch Antiarin wie Antiarigenin zuerst goldgelb gefärbt. Der Zucker gab bei der Oxydation mit Brom eine reichliche Krystallisation des Lactons der Antiaronsäure von der Formel  $C_6H_{10}O_5$ . Auch das Kalksalz der Antiaronsäure wurde dargestellt, endlich wurde

1) Arch. d. Pharm. 1896, Heft 6.

aus den Niederschlägen IV und V eine erhebliche Menge Kalisalpeter erhalten. Verf. hält die Thatsache für interessant, dass in den 3 Herzgiften Digitalin, Digitoxin und Antiarin Zucker mit niedrigerem Sauerstoffgehalte vorhanden sind, als ihn die normalen Zucker besitzen.

*Streblus asper* Lour. Ueber den *wirksamen Bestandtheil der Rinde* giebt Visser<sup>1)</sup> nähere Auskunft. Die Rinde wurde mit Wasser erschöpft, das Perkolat mit Bleiacetat versetzt, vom Niederschlag abfiltrirt, durch  $H_2S$  vom Blei, durch Einleiten von  $CO_2$  vom Schwefelwasserstoff befreit, wiederum abfiltrirt und auf ein geringes Volumen eingedampft, welches man mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelte. Zugleich wurde eine gleiche Menge Rinde mit Alkohol erschöpft und das eingeeengte Perkolat mit Wasser versetzt, wobei sich ein wachsartiger Stoff abschied. Die wässrige Flüssigkeit wurde ebenfalls bis auf ein kleines Volum eingeeengt und wie die obige in kleinen Mengen mit Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Essigäther ausgeschüttelt. Als das beste Menstruum erwies sich Essigäther. Die abgedunstete essigätherische Lösung hinterliess eine hellgelb gefärbte, intensiv bitter schmeckende, heftig zum Niesen reizende Masse, die sich für Frösche giftig erwies und in Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigäther leicht, in Aether, Petroläther und Benzol schwer löslich war; in warmem Wasser ist sie schwerer löslich als in kaltem. Schmp.  $65-66^\circ$ . Verf. nennt den Körper „*Streblin*“; derselbe wird mit Schwefelsäure braunroth, dann grün. Wird die grüne Flüssigkeit in Wasser gegossen, so scheidet sich ein grüner flockiger Niederschlag aus, der mit Aether ausgeschüttelt werden kann und nach dessen Verdampfen als amorpher, grüner Rückstand hinterbleibt. Hierdurch unterscheidet sich das Streblin vom Antiarin (aus *Antiaris Toxicaria*), mit dem es früher für identisch gehalten wurde. Letzteres ist ein Glykosid, das Streblin dagegen nicht, da es mit Säure erwärmt, keine reducirende Substanz giebt. In krystallisirbarem Zustande konnte das Streblin nicht erhalten werden, auch gab es die allgemeinen Alkaloidreactionen nicht. Nach allem muss es als ein „Bitterstoff“ betrachtet werden.

#### Asclepiadaceae.

*Periploca graeca* ist von E. A. Lemann und B. W. Burshinski<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden. Der alkalische Auszug der Rinde wurde durch Eindampfen und Ausschütteln mit Petroläther von Harz, Fett und Farbstoffen befreit und sodann stark mit Wasser verdünnt und mit Gerbsäurelösung versetzt, wodurch das Glykosid Periplocin  $C_{30}H_{48}O_{12}$  gefällt wird. Dieser Niederschlag wird gesammelt, mit frisch gefälltem, feuchtem Bleihydrat versetzt und mit warmem Wasser, darnach mit heissem Alkohol ausgekocht. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich farblose

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1896, Juli.

2) Wratsch 1896, 631.

Krystalle ab, aus der alkoholischen fällt eine amorphe Masse, die erst aus Wasser krystallinisch erhalten wird. In beiden Fällen ist es das Glykosid. Die Ausbeute betrug 0,38 %. Das Periplocin krystallisirt in langen, prismatischen Nadeln, gewöhnlich zu Rosetten gruppiert. Schmelzpunct 205° C. Kaltes Wasser löst ziemlich wenig (1:125), warmes noch weniger, Aethyl- und Amylalkohol lösen das Glykosid leicht, Aether, Chloroform nur in Spuren, Benzol und Petroläther garnicht. Geschmack äusserst bitter. Drehung + 20°. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Periplocin rosa-ziegelroth, dann violett, indigoblau, schmutzig rosa. Concentrirte Salpetersäure löst vorübergehend rosa, dann intensiv gelb. Concentrirte Salzsäure giebt eine sich trübende Lösung, die von grünlichblau in hellgelb übergeht. Eisessig und Alkalien wirken nicht ein. Mit verdünnten Mineralsäuren gekocht, spaltet sich das Periplocin in Periplogenin und Zucker. Letzterer konnte nicht näher untersucht werden. Das Periplogenin löst sich schwer in Wasser (1:2500), leicht in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether, garnicht in Benzol und Petroläther. Geschmack bitter, Schmelzpunct 185° C., Drehung + 30°. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Periplogenin indigoblau, dann rosa. Gegen concentrirte Salpeter-, Salz-, Essigsäure und Alkalien verhält es sich ebenso wie das Periplocin, Alkaloidreagentien wirken nicht ein. — Die Rinde enthält ferner einen bittermandelähnlich riechenden Stoff, der aber nicht isolirt werden konnte. Die physiologische Wirkung der Droge sowie die des Glykosids wurden eingehend studirt und in dem wirksamen Princip ein starkes Herzgift gefunden. Das Periplocin kann subcutan angewendet werden, ruft aber in grösseren Mengen eine Geschwulst an der Injectionsstelle hervor und bewirkt Erbrechen. Als Gegengift wirkt Atropin.

*Morhena brachystephana.* Gz. Radix *Morheniae brachystephanae* steht in dem Rufe eines ausgezeichneten Galactagogums<sup>1)</sup>. Beiträge zur Pharmakognosie der *M. brachystephana* von G. Häntschel<sup>2)</sup>.

#### Aurantiaceae.

*Aegle Marmelos.* In die British Pharmacopoeia ist ein Fluidextract aus *Fructus Belae* aufgenommen, welches nach Abraham<sup>3)</sup> häufig Schwierigkeiten bei der Bereitung verursacht, aber mit Unrecht als unwirksam verurtheilt wird. Der wirksame Theil der Frucht ist die Pulpa, was indessen allgemein übersehen zu werden scheint, und auf welchen Umstand auch die Vorschrift der Ph. Brit. nicht die genügende Rücksicht nimmt, wodurch ein unwirksames Präparat erzielt wird. Die Vorschrift, welche Abraham giebt, ist folgende: Man schlägt 16 Pfund der Früchte durch ein  $\frac{3}{8}$  zölliges Sieb, macerirt sie einen Tag lang mit 8 Gallonen dest. Wasser, giebt das ganze auf einen Flanellbeutel, mischt am

1) Bericht v. E. Merck 1895, 184. 2) Inauguraldissertation  
Erlangen 1895. 3) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1362.

nächsten Morgen den Rückstand mit 8 Gallonen dest. Wasser, giebt das Gemisch nach 2 Stunden wieder auf die Beutel und wiederholt das Verfahren zur Nacht noch einmal. Die vereinigten Perkolate dampft man alsdann auf 14 Pfund ein, giebt auf 208 Fluidunzen 48 Unzen rectificirten Spiritus und versieht das Gefäss mit der Aufschrift „Umschütteln“.

*Citrus vulgaris.* Die *Erkennung einer Verfälschung von Cortex Aurantii durch Apfelsinenschalen*, die sich oft weder durch den Augenschein, noch durch die anatomische Untersuchung nachweisen lässt, gelingt nach Möller <sup>1)</sup> durch Behandlung der Droge mit starker, roher Salpetersäure (ca 55 %  $\text{N}_2\text{O}_5$ ). Er fand nämlich, dass diese Säure im Laufe von  $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten mit getrockneter Apfelsinenschale eine dunkelgrüne Färbung giebt, während Pommeranzenschale und Citronenschale nur bräunliche Flecke erhält.

Das *Vorkommen von Stachydrin in den Blättern von Citrus vulgaris* wurde von E. Jahns <sup>2)</sup> festgestellt. Zur Darstellung wurden die zerschnittenen Orangenblätter zweimal mit siedendem Wasser ausgezogen, die Auszüge abgepresst und mit Bleiessig gefällt. Die abgetrennte Flüssigkeit wurde entbleit, filtrirt und zur Hälfte eingedampft, worauf nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Basen mit Kaliumwismutjodid gefällt wurden. Der zum Theil krystallinische rothe Niederschlag wurde ausgewaschen und zur Isolirung der Basen in bekannter Weise weiter verarbeitet. Die Lösung der freien Basen wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung Aether bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt, worauf der grösste Theil des Stachydrins auskrystallisirte. Das Stachydrin  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  bildet farblose Krystalle, die an der Luft schnell zerfliessen, neutral reagiren und einen süsslichen Geschmack besitzen. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Aether. Es wurde die salzsaure, die Goldchlorid- und Platinchloridverbindung sowie der Methyläther des Stachydrins hergestellt, endlich auch das Chloraurat. Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass das Stachydrin als eine einbasische Säure aufzufassen ist, die eine dimethylirte Amidogruppe enthält. Die Base entspricht also der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOH}$ .

Aus einer Arbeit von Chas. H. La Wall <sup>3)</sup> über *Citrus decumana* Willd. und *Citrus Paradisi* Macf., deren Früchte unter dem Namen Schaddock, Traubenfrucht und „verbotene Frucht“ in der Litteratur sowohl als in dem Munde des Volkes ausserordentlich häufig mit einander verwechselt werden, mögen hier nur die botanischen Beschreibungen der beiden Arten, wie sie La Wall angiebt, Platz finden. *Citrus decumana* Willd.: 12—18 Fuss hoher Baum mit flacher Krone und ausgebreiteten Zweigen, selten

1) d. Chem. Ztg. 1896, Rep. 28.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 1896,

No. 13.

3) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 122.



dornig. Blätter abwechselnd, elliptisch, an beiden Enden abgerundet, gekerbt, oben glatt, unten etwas behaart, durchsichtig punctirt; Blattstiele geflügelt, Flügel gekerbt, fein gefranst. Blüten zu 3–9 in endständigen Trauben, mit lanzettlichen Brakteen am Insertionspunkte, Blütenstiele flaumig. Kelch unregelmässig 4spaltig (selten 5spaltig). Blumenblätter 4, bisweilen 5, lederartig, aussen grünlich punctirt, innen längsfurchig. Staubfäden 30–35. Ovarium kuglig, grün und fein flaumig. Frucht sehr gross, mit dicker Rinde, apfel- oder birnförmig; die birnförmigen mit rother Pulpa. — *Citrus Paradisi* Macf.: Baum 30 Fuss hoch, mit fast aufrechten, dornigen Aesten, Dornen kurz, axillär. Blätter eiförmig, abgerundet, gekerbt, glatt; Blattstiele geflügelt. Blüten gestielt, achselständig, entweder einzeln oder in Trauben; 2–6 Brakteen am Grunde jedes Blütenstiels; die Blütenblätter 4, Kelch unregelmässig 5spaltig, schwach gefranst. Blumenblätter 4, lineal länglich, abgerundet. Staubfäden 25. Frucht apfel- oder birnförmig. — In den nördlichen Staaten der Union werden Pumpmusen aus Florida und aus Westindien eingeführt, doch ist der Import nicht sehr bedeutend. Eine Frucht von 3118 g Schwere, deren grösster Umfang 63 cm und deren grösster Durchmesser 22 cm betrug, gab 907 g (29,10 %) Mittel und 2211 g (70,92 %) Pulpa. Der 1200 cc betragende Saft hatte 1,339 spec. Gew. und enthielt 2 % reducirenden Zucker. In kleineren Früchten war der Zuckergehalt (3,57 %) und das Aroma grösser.

## Berberidaceae.

*Berberis aristata* DC. Die (Handelsber. 1896. 1) zugesandte und von C. Hartwich beschriebene Droge besteht aus ziemlich kleinen Stücken der Rinde, die bis 2 cm breit und etwa 1–1½ mm dick sind, von ausgesprochen gelber oder auf der Innenseite mehr schwärzlicher Farbe. Aussen lassen die Stücke ziemlich weichen Kork erkennen, während auf der Innenseite ziemlich harte, scharf kielartige, der Länge nach verlaufende Erhabenheiten hervortreten. Auf dem Querschnitt erkennt man dicht unter dem Kork, der aus dünnwandigen Zellen besteht, in der Mittelrinde nahe zusammenstehende Gruppen von Steinzellen, dann vereinzelt Gruppen dickwandiger, dünner Fasern und, nach innen folgend, die Stücke abschliessend, eine zusammenhängende Schicht von Steinzellen, die auch die kielartigen Fortsätze bildet. Dieser recht auffallende Bau wird verständlich durch Vergleichung mit Stammstücken der nahe verwandten *Berberis Lycium*. Das Holz enthält breite Markstrahlen, die in die Rinde übertreten. In diese Markstrahlen sendet ein in der Rinde liegender sklerotischer Ring kielartige Fortsätze, die oft bis in das Holz hineinreichen und dadurch die Markstrahlen spalten. Die so entstehenden Hälften der Markstrahlen laufen auf beiden Seiten die Kiele entlang. Es entstehen so aus dem sklerotischen Ringe und seinen Fortsätzen auf dem

1) Handelsber. 1896. Sept.

Querschnitt Halbkreise, deren Durchmesser das Cambium und das daran grenzende Holz bildet. In diesen Halbkreisen liegen die Phloëmbündel und je eine Hälfte zweier neben einander befindlicher Markstrahlen. Beide sind dünnwandig und in der trockenen Droge so zusammengetrocknet, dass aussen am Cambium eine Reihe von Höhlungen entsteht, die der Droge ein sehr charakteristisches Ansehen verleihen. Bei dem Gehe u. Co. zugegangenen Muster fehlt das dünnwandige Phloëm und das Gewebe der Markstrahlen, da es abgerieben ist. Die Droge enthält 2,2 % Berberin; Oxyacanthin und Berbamin konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. In Indien bereitet man aus dieser und anderen Arten (*B. Lycium* Royle und *B. Asiatica* Roxb.) ein bitter und adstringierend schmeckendes Extract, das „*Lycium*“ der Alten. Die Rinde dient als Fiebermittel, gegen Diarrhöe und Dyspepsie, technisch zum Färben.

Nach einer anderen Mittheilung <sup>1)</sup> zeigte die Gehe'sche Droge mit Berberisrinden nicht die geringste Aehnlichkeit, so dass Verf. bezweifelt eine Berberisrinde vor sich zu haben. Die Rinde enthält zahlreiche Steinzellen in fast allen Theilen, dieselben fehlen in Berberisrinden gänzlich.

*Berberis laurina* Blätt. ist ein 1—2 m hoher Strauch mit dreitheiligen Dornen, Blätter in Büscheln bis zu 12, ledrig, ganzrandig, stachelspitzig. Blütenstand in Trauben mit dunkelgelben Blüten. Beere graublau, bereift, 9 mm lang. Die adstringirenden Früchte dienen nach Th. Peckolt <sup>2)</sup> in Brasilien als Antiscorbuticum, das Decoct der Blätter bei Hals- und Mundaffectionen, das Decoct der Rinde gegen Fieber.

*Podophyllum peltatum*. Ueber *Podophyllin*, dessen Eigenschaften und Bereitung veröffentlichte G. B. Schmidt <sup>3)</sup> eine bemerkenswerthe Arbeit. Bekanntlich fällt das Präparat je nach der Bereitungsweise sehr verschieden aus, auch geben sämtliche Pharmakopöen dazu andere Vorschriften und weichen auch in den Prüfungsmethoden wie Gehaltsbestimmungen, namentlich in der der Auflösbarkeit durch Aether ab. Das Podophyllin enthält bekanntlich Podophyllotoxin, Picropodophyllinsäure und Podophylloquercitin in sehr wechselnden Verhältnissen. Die Handelswaare ist sogar häufig mit Thonerdehydrat (bis 30 %) vermischt vorgekommen, ebenso mit Rhizompulver und anderen Beimischungen. Aus allen diesen Gründen war es ein dankenswerthes Unternehmen des Verfassers, die verschiedenen Darstellungsmethoden einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen, um auf Grund derselben zu einem zweckmässigen Verfahren zu gelangen. Dieses ist folgendes: Man bereitet den Auszug durch Reperkolation, dampft ihn zur Sirupdicke ein, vermischt mit der zehnfachen Menge warmen Wassers unter Zufügung einer geringen Menge Salzsäure, knetet das abgeschiedene Harz mit warmem Wasser aus und trocknet es

1) Chem. Ztg. 1896 Nr. 49.

2) Pharm. Review 1896 Nr. 7.

3) Pharm. Weekblad 1896, No. 48.

bei gelinder Wärme. Was die Prüfung der Löslichkeit in Aether betrifft, so empfiehlt Verf. hierzu ausschliesslich wasserfreien Aether zu verwenden, da anderenfalls die Resultate ungenau werden. Die Bestimmung des Podophyllotoxins wird am besten nach Kremel auf folgende Weise vorgenommen. 500 mg werden so lange mit Chloroform geschüttelt, als sich noch etwas löst. Man filtrirt und giesst das Filtrat in die zwanzigfache Menge Petroläther. Der Niederschlag wird gesammelt, getrocknet und gewogen. An *Podophyllotoxingehalt* wünscht Verf. 30–40 % vorgeschrieben zu sehen und diesen Procentsatz dadurch zu erzielen, dass das gewöhnlich höherprocentige Podophyllin mit einem indifferenten Stoffe bis zu diesem Gehalte vermischt wird.

Das *indische Podophyllin* von *Podophyllum Emodi* ist weit heller als das von *Podophyllum peltatum*, da es eine grosse Menge (30 %) Podophyllotoxin enthält. Das amerikanische Harz des Handels enthält ca. 20 %. Die medicinische Wirksamkeit des indischen Harzes ist von von Mackenzie geprüft worden, welcher fand, dass sich die beiden Sorten in ihrer physiologischen Wirkung gleichen; es liegt daher kein Grund vor, das indische Präparat dem amerikanischen zu substituiren. W. R. Dunstan<sup>1)</sup> fand in den verschiedenen Handelssorten folgenden Harzgehalt: 1. *Podophyllum Emodi* aus Kulu 9,55, Bashar 9,003, Chamba (junge Wurzeln) 11,12, Chamba (alte Wurzeln) 12,03, Hazara 9,06 %. 2. *Podophyllum peltatum*, vier verschiedene Muster von Wurzeln: 4,17, 5,2, 5,4 und 5,2 %. — Eine ausführliche Mittheilung über die chemische Zusammensetzung der beiden Pflanzen wie über die Natur der Substanz, welcher das Podophyllin seine Wirksamkeit verdankt, wird in Aussicht gestellt. Schon jetzt theilt Verf. mit, dass das Podophyllotoxin nicht die einzige wirksame Substanz im Podophyllin zu sein scheint.

#### Bixaceae.

*Hydnocarpus* sp. Die unter der Bezeichnung „Kowti seets“ Gehe u. Co. zugegangenen Samen sind theils cylindrisch, theils unregelmässig eckig, 20–25 mm lang, 10–12 mm breit, an der Oberfläche längsgefurcht, mit grossem Embryo, ölbereichem Endosperm und dünner Samenschale, die vorwiegend aus porösen, verholzten Steinzellen besteht. Das Endosperm enthält auch Proteinkörner sowie Calciumoxalataggregate in den Membranen. In Indien werden die Samen gegen Hautkrankheiten und Lepra verwendet. Sie sollen Blausäure enthalten<sup>2)</sup>.

#### Boragineae.

Ueber *Alkanna* und ihre Verwandten veröffentlichte M. Vogtherr<sup>3)</sup> eine Studie. Die Boragineen sind bekanntlich arm an intensiven pharmakologischen Eigenschaften. Alkaloide werden in

1) Chem. and Drugg. 1896. No. 868; Pharm. Journ. and Transact. 1895, 805. 2) Chem. Ztg. 1896. No. 49 u. f. 3) Pharm. Centralh. 1896, 148.

einigen Pflanzen vermuthet, sind aber weder rein dargestellt, noch genügend charakterisirt worden. Aetherische Oele, Bitterstoffe, Kohlenhydrate, Säuren in hervorragender Menge sind auch noch nicht beobachtet worden; dagegen ist der rothe Farbstoff der Alkannawurzel schon sehr lange bekannt. Derselbe oder ein ihm sehr ähnlicher Farbstoff findet sich aber in einer grossen Anzahl von Boragineenwurzeln, wie eine vom Verf. mitgetheilte Zusammenstellung ergiebt. Eingehende Beschreibung giebt Vogtherr von der syrischen Alkanna, welche im Begriff steht, der ungarischen Wurzel (von *Alkanna tinctoria*) wirksame Concurrenz zu machen. *Radix Alkannae syriaca* stammt von *Macrotomia cephalotes* D. C. in Kleinarmenien, Kaukasien, dem Pelopones und dem nördlichen Kleinasien und wird über Aleppo und andere syrische Häfen verschifft. Grosse Stücke erreichen 40 bis 50 cm Länge bei 5 cm Durchmesser, kleinere 10 bis 20 cm Länge, 1 bis 1½ cm Durchmesser. Oben ist die Wurzel vielköpfig, die Köpfe sind von violettgrauen borstigen Haaren dicht umgeben, welche an der Spitze der Aussenschale sitzen. Auf den Köpfen findet man nicht selten Büschel von grundständigen Blättern, die schmallineal, grau und grauborstig-seidenglänzend sind. Die Wurzel steigt zunächst spiralig sich drehend und vielfach hin und hergebogen, senkrecht nach unten; später verläuft sie oft mehr oder weniger horizontal. Sie ist schwarz, violett, harzig-metallisch-glänzend, von schwachem, an Campecheholz tinte erinnerndem Geruch. Sie scheint beim ersten Anblick nur aus pergamentartigen sich ablösenden Blättern zu bestehen; die äussersten Blätter sind vielfach wellig querfaltig, undeutlich längsstreifig; durchbrechende Höcker zeigen die Reste von Nebenwurzeln, die man hier und da noch erkennen kann. Unter den inneren Blättern zeigen sich solche mit hellerem Querschnitt und holziger Beschaffenheit, immer wieder unterbrochen von schwarzen Pergamentblättern. Der Holzkörper ist demnach vollständig zerklüftet und in flache Bänder aufgelöst. Nur in seltenen Fällen ist es möglich, einen zusammenhängenden Holzkörper herauszufinden. Ein dem Verf. von Gehe u. Co. zugesandtes Stück der Wurzel von 30 cm Länge und 4 cm Durchmesser gleicht von aussen einem Stück Rollentabak und macht den Eindruck, als ob 5 fingerdicke Röllchen zu einer dicken Rolle zusammengedreht seien. Auf dem Querschnitt dagegen zeigt sich, dass das ganze Stück aus einem Holzkern besteht, dessen nach aussen vorspringende Lappen von zahlreichen farbstoffhaltigen pergamentartigen Schalen bedeckt sind, während das Ganze strickähnlich zusammengedreht ist. Solcher ziemlich fest über einander liegender Farbschalen kann man 19 bis 30 zählen. Der Holzkörper dieser Stücker zeigt nun einen centralen graubraunen Kern, umgeben von einer dunkelbraunen Linie, und um diesen Körper herum unregelmässige halbmondförmige Schichten von derselben Farbe durch dunklere Linien getrennt. Der äusserste Theil des Holzes endlich sieht lebhaft strohgelb aus. Die Mittheilungen des Verfassers über den anatomischen Bau der Wurzel und die bei-

gegebenen Abbildungen müssen in der Abhandlung eingesehen werden. Beim Ausziehen ergab die Wurzel 9,13 % eines mit dem Alkannaroth anscheinend identischen Farbstoffs. Jedenfalls ist die Ausbeute eine um 50—80 % reichere und der Umstand, dass nahezu die ganze Droge aus färbenden Rindenstücken besteht, die nicht abblättern, sichert ihr eine bleibende Bevorzugung vor der ungarischen Wurzel.

#### Bromeliaceae.

Ein Ersatzmittel des Gummi arabicum, das chilenische *Chagual-Gummi*, beschreibt C. Hartwich<sup>1)</sup>. Als Stammpflanzen wurden in der Litteratur bisher angeführt: 1. *Puya lanuginosa* Schult. 2. *Pourretia lanuginosa* R. u. P. 3. *Pourretia coarctata* R. u. P. 4. *Puya chilensis* Mol. 5. *Puya lanata* Schult. und 6. *Puya suberosa* Mol. von diesen ist nach Index Kewensis 3 und 6 identisch mit 4 und 1, so dass nur 1, 4 und 5 als Stammpflanzen übrig bleiben. Dem Verf. lagen rinnenförmige Stücke vor, wie sie Wiesner beschreibt, ausserdem aber auch sehr mannigfaltige andersgestaltete Stücke. Die Aussen Seite zeigt meist zahlreiche Sprunglinien; die Farbe ist hell bis gelblich, bräunlich und braun. Spec. Gew. nach Wiesner 1,866. Als Reste der Stammpflanze fanden sich an der Droge Trümmer der Epidermis der Laubblätter, deren anatomische Untersuchung mit den Blättern von *Puya coarctata* im Allgemeinen übereinstimmende Resultate ergab, doch zeigten sich in den Einzelheiten so erhebliche Differenzen, dass gerade durch diese bewiesen wurde, dass wenigstens das vorliegende Gummi nicht von *P. coarctata* (*P. chilensis*) stammte. Hinsichtlich der Entstehung des Gummi glaubt Hartwich, dass das Gummi sich erst in Folge der Thätigkeit des Insects bilde, dass also gesunde Pflanzen kein Gummi abscheiden. Es können alle Gewebe mit Ausnahme der Fasern, der Gefässe und wohl auch der Cuticula vergummen. Die Löslichkeit des Gummis in Wasser ist je nach der Färbung der Stücke eine sehr verschiedene; je heller das Gummi ist, desto löslicher; es können Proben mit 15 % wie mit 75 % Löslichem zu Stande kommen. Versuche über die technische Verwendbarkeit des Gummis (zu Färbereizwecken) wurden von Gnehm angestellt. Das gequollene resp. gelöste Gummi wurde zu Zeugdruckversuchen verwendet, auch auf 120° in geschlossenem Raume längere Zeit erhitzt, wobei bei den dunkleren Sorten stets Zersetzung eintrat. In der Technik sind nur ganz klare, lösliche Stücke verwendbar, die am zweckmässigsten gleich am Produktionsorte ausgelesen werden müssten. Medicinisch wird das Gummi als Hausmittel gegen Diarrhöen verwendet, technisch auch von den Blechnern zu unbekanntem Zwecke.

#### Burseraceae.

*Amyris Gileadensis*. Planchon<sup>2)</sup> beschreibt in einem historisch

1) Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver. 1896 No. 22, 23.  
de Pharm. et de Chim. 1896, II. 438.

2) Journ.

nicht uninteressanten Artikel die in dem Museum der École de Pharmacie von Paris vorhandenen Proben von sog. *Mekkabalsam* (Jerichobalsam). Der Aufsatz bestätigt in vollem Maasse die Thatsache, dass ein grosser Theil der nach Westeuropa gelangten, als Opobalsamum über alle Maassen geschätzten Droge des Orients verfälscht war. Es ist bemerkenswerth, dass die in der Sammlung vorhandenen Reste echten Balsams, von denen übrigens keine älter als 1714 sind, in Bezug auf ihre Eigenschaften fast sämmtlich differiren, was zum Theil freilich auch wohl auf die in der langen Aufbewahrungszeit nicht ausbleibenden molekulären Aenderungen zurückzuführen ist. Manche sind Flüssigkeiten von terpeninähnlichem feinen Geruche, bald von heller, bald von brauner Farbe, andere sind pulverförmig und ihr Geruch erinnert an Elemi. Auf die Einzelheiten näher einzugehen, ist bei dem Mangel jeder Bedeutung des Opobalsamum für die Medicin der Gegenwart unnöthig; Planchon selbst spricht es aus, dass er nicht wisse, ob noch im Orient Mekkabalsam im Handel vorkomme.

Die Frage der *Stammpflanze der Myrrha* hielt man durch Schweinfurth erledigt und die Pharmakognosten adoptirten die wohl unbestreitbare Identität der Myrrha der Bibel mit dem flüssigen Balsam von Commiphora (Balsamodendron) Opobalsam und die Verschiedenheit von der jetzigen Myrrha des Handels und deren Abstammung von Balsamodendron abyssinicum. Neuerdings macht aber Thiselton Dyer<sup>1)</sup> darauf aufmerksam, dass in der Umgegend von Aden zwei verschiedene Balsamodendronarten vorhanden seien, die Myrrha (die sogen. Fadhli Myrrha) lieferten, die eine entsprechend der Balsamodendron Myrrha Nees (Hemprichia Myrrha Schweinf.), die andere wahrscheinlich mit Commiphora (Balsamodendron) simplicifolia Schw. identisch. Die letztere ist die Mittelform zwischen B. Myrrha und B. opobalsamum und von ersterer namentlich durch die geringere Menge von Dornen unterschieden. Ob letztere mit B. abyssinicum identisch sei, lässt Thiselton Dyer unentschieden. Hiernach würde somit ein Theil der sog. Fadhli Myrrha mit der Yemen Myrrha übereinstimmen, deren Abstammung von jener Zwischenform Defflers nachgewiesen hat. Die von Flückiger und Hanbury angegebene Thatsache, dass die afrikanische Myrrha (Somali Myrrha) und die Fadhli Myrrha mit Brom dieselbe Farbenreaction geben, nicht aber die Myrrha von Yemen, würde damit freilich auch nicht stimmen, und die Angabe von Schweinfurth u. A., dass Balsamodendron Myrrha ohne jedes Aroma sei und kein aromatisches Harz liefere, noch viel weniger. Schweinfurth hat die Stammpflanze der Somali Myrrha unentschieden gelassen; Thiselton Dyer betont, dass sie weder mit Balsamodendron Myrrha noch mit Balsamodendron Playfairii identisch, sondern am nächsten mit Balsamodendron (Commiphora) Schimperi verwandt sei, die man daher provisorisch als Stammpflanze dieser Sorte anzusehen habe. — Thiselton Dyer berichtet

1) Kew Bullet. No. 111. 112.

im Anschlusse an diese Mittheilungen noch über die Abstammung verschiedener afrikanischer, der Myrrha ähnlicher Harze, die fast ausschliesslich nach Ostindien ausgeführt werden: 1. *Bdellium africanum* ist fast geruchlos, schwach bitter, Bruch muschelrig, schmutzigblau. Die Droge wird von Berbera, einem kleinen ostafrikanischen Hafen exportirt und gewöhnlich mit der Droge identificirt, welcher Guibourt den Namen gab, und welche von Westafrika stammte. Nach Royle stammt *Bdellium* von *Balsamodendron africanum* Arnott, Guibourt ist derselben Ansicht; Beschreibungen geben Dymock und Parker. In Royles *Materia medica* findet sich die Angabe, dass Johnston bei Besprechung der Myrrhe mittheilt, es fänden sich bei Aden zwei Varietäten der Stammpflanze die eine ein niedriger, dorniger, gerissen aussehender Baum sei von Ehrenberg beschrieben worden und liefere die beste Myrrhe des Handels (*Balsamodendron Myrrha* oder eine der Formen von *B. Opobalsamum*); die andere, ein blattreicher Baum, mit grossgesägten, dunkelgrünen Blättern, welche zu 4 oder 5 an einem gemeinsamen Centrum entspringen, mit kleinen grünen Blättern und vertrocknenden Beerenfrüchten, ist wahrscheinlich *B. Kua*. Thüselton Dyer ist der Ansicht, dass *B. Myrrha* Myrrhe, *B. Kua* aber afrikanisches *Bdellium* giebt. — 2. Von opakem *Bdellium* giebt Parker eine Beschreibung, nach welcher die Farbe opak, gelblich-ockerfarbig, muschelrig brechend, sehr hart, geruchlos und von bitterem Geschmacke ist und oft in grossen elliptischen Stücken mit granulirter Oberfläche vorkommt. Sie gelangt über Berbera nach Indien. Nach Dymock wird opakes *Bdellium* häufig in den Ballen von Myrrhe gefunden, wenn diese in Bombay sortirt werden; die Droge wird zum Abtreiben des Guinea-Wurmes benutzt; nach diesem Autor ist das opake *Bdellium* von gelblichweisser Farbe, dem *Ammoniacum* ähnelnd. Parker hält die Dymocksche Droge aber für das von Vaughan „Hotai“ genannte Gummiharz. Nach ihm giebt die Tinctur von echtem opakem *Bdellium* eine intensiv grünlichschwarze Reaction mit Eisenchlorid, während die Hotai-Tinctur keine Reaction giebt. Nach Parker soll dieses *Bdellium* von *Balsamodendron Playfairii* stammen. — 3. Von indischem *Bdellium* beschreibt Dymock in seiner *Pharmacogs.* Ind. 2 Sorten. Die erstere stammt von *Balsamodendron Mukul*, sie ähnelt im Allgemeinen der afrikanischen Droge, doch ist die Farbe heller, oft grünlich; Geruch und Geschmack sind abweichend. Manche Stücke sind wurmförmig und so dick wie der kleine Finger. Die Sorte ist ein Drittel weniger werth als die afrikanische. Die zweite Sorte stammt von *B. Roxburghii*, kommt in unregelmässigen, klumpigen, mehr oder weniger mit Schmutz, Rinde und Haaren bedeckten Stücken vor. Sie ist von grünlichgelber Farbe mit einem Stich ins röthliche. Die Consistenz ist wachsartig, weich und zerbrechlich; der Geruch ist eigenthümlich balsamisch, an Cedernholz erinnernd, der Geschmack bitter. Mit Wasser bildet die Sorte eine grünlichweisse Emulsion. Es ist nicht unmöglich, dass beide Sorten identisch sind und beide von

B. Mukul abstammen. — 4. Bissa Bol<sup>1)</sup>, früher als ostindische Myrrhe bezeichnet, wird als eine geringwerthige Art Myrrhe angesehen. Nach Flückiger und Hanbury besitzt die Droge einen schärferen Geschmack und Geruch als Myrrhe. Gute Stücke mögen oft mit Myrrhe verwechselt werden, doch geben sie mit Brom keine Violett-färbung. Die genannten Autoren identificiren die Droge mit Habaghodi oder Hebbakhade der Somalis; sie kommt von der ganzen Somaliküste und bildet unregelmässige, mehr oder weniger flache Stücke, häufig mit Erde etc. verunreinigt, von dunkel rothbrauner Farbe mit opaken, röthlich-weissen Streifen, welche die halbdurchsichtige röthliche Masse durchziehen. Der Geruch ist kräftiger und angenehmer als der von Bdellium, der Geschmack aromatisch und schwach bitter. Nach Dymock riecht die Droge nach Limonen, nach Parker gelangt sie von Berbera nach Bombay; nach diesem Autor ist die Droge der Myrrhe sehr ähnlich, aber im Bruche wachsartig, unter dem Fingernageldruck eine ölige Substanz abgebend. Sie zeigt ebenfalls gelblich-weiße Marken, wie Myrrhe, dieselben sind aber durch mit Harz erfüllte Zwischenräume unterbrochen. Die Stammpflanze von Bissa Bol ist nach Thiselton Dyer jedenfalls *Balsamodendron erythraeum* (*Hemprichia erythraea*, Ehr.). Parker giebt sie als B. Kafal an. Endlich schreibt Holmes bezüglich des Parfums Opoponax, er finde, dass das Opoponaxöl von einem Gummiharze erhalten werde, welches Commiphora Kataf, Engl. liefert; dasselbe sei die Bissa Bol der Pharmakographie und das parfümirte Bdellium Dymocks. Im Aussehen ähnele es ebenso dem Opoponax wie der Myrrhe, habe aber einen angenehmen Geruch. Die Araberinnen benutzten die Droge zum Waschen der Haare. — 5. Hotai wird nach Vaughan durch einen kleinen, der Stammpflanze der Myrrhe ähnlichen Strauch producirt, welcher im Somalilande in der Ebene, nicht wie Myrrhe im Gebirge wächst. Nach Flückiger und Hanbury wird die Droge in ihrem Vaterlande von Männern wie Frauen zu kosmetischen Zwecken benutzt. Das Kew-Herbarium besitzt Exemplare der von Playfair als Stammpflanze eingesandten Art; dieselbe wurde von Hookes als *Balsamodendron Playfairii* beschrieben. Das Hotai-Gummi ist nach Hanbury eine opake, weissliche, zerbrechliche, in grossen Stücken vorkommende, fast geruchlose, bitter schmeckende Substanz, die mit Wasser eine Emulsion giebt. Die von Vaughan gesammelte Droge beschreibt Hanbury als unregelmässige, an allen Richtungen geplatze und leicht zerbrechliche Stücke, die an der Aussenseite gelblichbraun oder etwas leberfarbig und gelegentlich mit röthlichem Sand durchsetzt, innen blasser oder fast weiss, nach der Mitte zu dunkler sind. Sie sind fast geruchlos, aber scharf und bitterschmeckend. Mit Wasser geben sie eine Emulsion, die sich mehrere Tage hält. Die Angabe von Engler, nach welcher B. Playfairii mit B. Myrrha identisch ist, hält Thiselton Dyer für falsch.

1) Bull. Royal Gard. Kew 1896. No. 111. 112.



## Buxaceae.

*Hyaenanche globosa* Lamb. (*Toxicodendron capense* Thbg.). Die Früchte werden im Caplande zum Vergiften der Hyänen benutzt. In der Fruchtschale fand vor mehr als 30 Jahren Henkel einen sehr stark wirkenden Körper, den E. Schmidt „Hyaenanchin“ benannte. Nach A. von Engelhardt ist das Hyaenanchin, das auch im Hyaenanchinsamen enthalten ist, weder ein Glykosid noch ein Alkaloid oder eine Säure, sondern wie das Pikrotoxin ein trotz seiner Giftigkeit chemisch indifferenten Bitterstoff. Das Hyaenanchin muss im pharmakologischen System neben das Strychnin gestellt werden, von dem es sich jedoch dadurch unterscheidet, dass es das Gehirn stärker angreift als das Rückenmark. Das Hyaenanchin ist 4 mal weniger giftig als das Strychnin; deshalb wäre eine therapeutische Verwendung in Betracht zu ziehen <sup>1)</sup>.

## Cactaceae.

Beiträge zur chemischen Charakterisirung der Cacteen lieferte A. Heffter <sup>2)</sup>, angeregt durch nähere aus Mitteleuropa stammende Berichte über den von den Indianern daselbst viel gepflogenen Gebrauch der Muscales Buttons (Mescales Buttons), welche unter dem Namen Pellote auch in der deutschen Fachpresse schon des Oefteren Erwähnung gefunden haben (s. auch Jahresber. 1895). Diese Pellote, die bei religiösen Ceremonien und als Heilmittel bei den mexikanischen Indianern eine bedeutende Rolle spielt, stammt von einer Cactee, nämlich von *Anhalonium Lewinii*. Mit dieser identisch, wenigstens in rein botanischer Beziehung, ist das *Anhalonium Williamsi*, welches von einigen Botanikern nur als Varietät des ersteren betrachtet wird. Beide aber unterscheiden sich ganz bedeutend von einander in chemischer Beziehung, deren nähere Erforschung sich der Verfasser in Verbindung mit der Untersuchung anderer Cacteenarten zur Aufgabe gemacht hat. *Anhalonium Williamsi* enthält 0,9 % eines Alkaloids, welches Heffter Pellotin  $C_{13}H_{19}NO_3$  nennt. Dasselbe krystallisirt gut, ist optisch inactiv, giebt ein Chlorhydrat und Doppelsalze und wirkt als Schlafmittel. Ausserdem wurde ein flüchtiges Alkaloid in geringen Spuren nachgewiesen und reichlich Aepfelsäure, auch Quercit, aber keine Gerbsäure gefunden. — *Anhalonium Lewinii* ist nicht so alkaloidreich. Es enthält das linksdrehende krystallinische Anhalonin  $C_{12}H_{15}NO_3$ , welches ähnlich wie Pellotin wirkt, dann Mescaline, Anhalonidin, Lophophorin, Aepfelsäure und viel Kaliumchlorid. Mescaline  $C_8H_9N(OCH_3)_3$  ist eine optisch inactive, sehr leicht in Wasser lösliche krystallinische Base, die auch krystallisirende Salze bildet. Anhalonidin  $C_{10}H_9NO(OCH_3)_2$  ist isomer mit Anhalonin, rechtsdrehend krystallinisch. Lophophorin  $C_{13}H_{17}NO_3$  ist in geringster Menge vorhanden, aber von sehr starker Wirkung, da 0,27 mg einen Frosch zu tödten im Stande

1) Ber. von E. Merck 1896. Jan.  
216; Apoth.-Ztg. 1896. 746.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 1896,

sind. Alle diese Alkaloide einschliesslich des Pellotins haben eine gemeinsame Farbenreaction: sie geben mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure eine blauröthe, bald in braun übergehende Färbung. — *Anhalonium fissuratum* enthält 0,02 % Anhalin  $C_{10}H_{17}NO$ , dessen Sulfat, Chlorid und Oxalat der Vortragende dargestellt hat, und welches mit Salpetersäure eine grüne Färbung giebt. — *Anhalonium prismaticum* enthält nur sehr wenig eines sehr stark giftigen Alkaloids, welches noch nicht näher bestimmt werden konnte. — *Anhalonium Jourdanianum* (nach Schumann auch nur eine Varietät von *A. Williamsii*) liess ein Alkaloid erkennen, dessen Chlorhydrat mit Salpeterschwefelsäure eine deutliche Rothfärbung zeigte; ausserdem ein stark krampferregendes Alkaloid. — In seinen pflanzenbiologischen Untersuchungen hat schon Goebel darauf hingewiesen, dass die Succulenten durch verschiedenartige Mittel, so z. B. auch durch giftige chemische Inhaltsstoffe gegen die Angriffe von Insecten u. dergl. geschützt sind. Letzteres konnte bei *Anh. Lewinii*, welches ja anderer Schutzmittel wie Stacheln, Wachsüberzug u. s. w. entbehrt, bestätigt werden. Im Hinblick auf diese Thatsache hat Heffter nun auch andere sonst schutzlose Cacteen auf ihren Gehalt an Giftstoffen untersucht und sowohl in *Phyllocereus Ackermanni*, *Epiphyllum Russelianum*, als auch in *Astrophytum myriostigma* deutliche Spuren von Alkaloiden nachweisen können. Weiter zeigte es sich, dass *Echinocereus mamillosus* ein lähmend wirkendes Alkaloid enthält, *Mamillaria centricirrha*, ein bisher auf seine Wirkung wenig untersuchtes Alkaloid und *Anhalon. Visnagra* einen sehr heftig Tetanus verursachenden alkaloidartigen Körper. *Cereus peruvianus* liess ein krampferregendes Alkaloid erkennen und *Cereus grandiflorus* ein Alkaloid, welches auf das Herz einwirkt. Jedenfalls zeigt die soeben kurz wiedergegebene Uebersicht nach Heffter, dass die Familie der Cacteen jedenfalls keine indifferente Pflanzenfamilie ist.

Zu erwähnen ist weiterhin eine amerikanische Studie über die *Mescal Buttons*, aus denen L. Lewin zuerst das von ihm Anhalonin genannte Alkaloid isolirte, dessen nähere Beziehungen zu dem Pellotin und anderen von Heffter aus *Anhalonium Williamsii* isolirten Alkaloiden noch aufzuklären sind. Eine nahe Verwandtschaft dieser dürfte schwerlich bezweifelt werden können, da die botanischen Beziehungen von *Anhalonium Williamsii* und der als *Anhalonium Lewinii* bezeichneten Cactee die allerengsten sind. Man ist bei uns allerdings der Ansicht, dass beide verschiedene Arten sind, und namentlich hat Heffter auch eben die Verschiedenheiten der in beiden enthaltenen basischen Stoffe für diese Anschauung angeführt. In Amerika denkt man darüber anders, und der bedeutendste nordamerikanische Kenner der Cacteen, J. M. Coulter, vertritt die Ansicht, dass *Anhalonium Lewinii* eine blosse Varietät von *Anhalonium Williamsii* sei und hat ersterer daher den Namen *Lophophora Williamsii Lewinii* gegeben. Die die Mescal Buttons liefernde Pflanze wächst in Theilen der Thäler der Flüsse Rio Grande und Pecos in Texas

auf felsigem Boden, oft an sehr schwer zugängigen Stellen, wo sie eine Höhe von 1 Fuss erreicht. Der Cactus hat einen relativ dicken Körper, der von einem aus den stumpfen Blättern der Pflanze gebildeten Schopf überragt wird und in dessen Centrum sich ein aus gelbweissen Haaren bestehender Büschel von 1—1½ Zoll Durchmesser befindet. Die getrockneten Spitzen bilden die Mescal Buttons. Die Mescal Buttons des Handels sind braun, rundlich, haben einen Durchmesser von 1½ Zoll und sind 0,1 bis 0,5, durchschnittlich 0,25 g schwer. In der Mitte befindet sich das oben beschriebene Büschel weisser Haare. Die Mescal Buttons sind hart und schwer zu pulvern, schwellen im Munde an, schmecken widrig und sehr bitter und hinterlassen nach dem Kauen ein Gefühl von Stechen im Halse. Das Meskalkauen bezw. Essen ist trotz des Verbotes der amerikanischen Regierung noch immer als Berausungsmittel im südlichen Indianerterritorium bei den Kiowas üblich, die sich bei nächtlichen Festen durch den Genuss von 10—12 Stück Mescal Buttons die eigenthümlichen Visionen erzeugen, die die Droge nach Art des indischen Hanfs hervorruft. Von der Hanfwirkung ist die des amerikanischen Mittels dadurch verschieden, dass dem Rausche kein Schlaf, sondern Schlaflosigkeit folgt, wodurch es sich, wie auch durch die danach eintretende, 12—24 Stunden anhaltende Pupillenerweiterung dem Cocain nähert. Nichtsdestoweniger kann nach medicinalen Dosen auf indirectem Wege Schlaf herbeigeführt werden, wenn schlafaufhebende Zustände, z. B. Neurasthenie, melancholische Ideen durch das Mittel beseitigt werden. In Amerika hat man es besonders gegen asthmatische Zufälle, Hustenreiz und Schmerzen verschiedener Art benutzt. Man giebt die Mescal Buttons in Pulver oder ein daraus bereitetes Fluidextract zu 0,5 bis 1,0 pro dosi.

Ueber *Opuntia vulgaris* Mill. bringt Bertha L. de Graffe<sup>1)</sup> eine bemerkenswerthe Studie. Die Pflanze ist bekanntlich in Indien und Nordamerika heimisch, wo sie häufig als Heckenpflanze angebaut wird, die mit sandigem felsigen Boden vorlieb nimmt. Der Habitus der Pflanze dürfte allgemein bekannt sein. Ihre birn- oder feigenförmigen Früchte, bekannt als „Stachelbirnen“ oder „Indische Feigen“ sind von angenehmem säuerlich-süßem Geschmacke; sie besitzen ca. 30 Samen und einen rothen Farbstoff, der, vom Centrum ausgehend, mit der Reife nach aussen zunimmt. Er lässt sich der Frucht durch Maceriren mit verd. Essigsäure, durch Gährung, durch Alkohol sowie durch Kochen mit wenig Wasser, Filtriren und Hinzufügen von Alkohol entziehen. Die getrocknete und gepulverte Frucht enthielt noch 10,08 % Feuchtigkeit und 9,26 % Asche, die aus Chloriden, Sulfaten, Carbonaten und Phosphaten des Kaliums, Calciums und Magnesiums bestand. Ein Auszug mit Petroläther hinterliess 2,16 % halbfestes Extract, welches mit Alkohol behandelt die Anwesenheit von

1) Amer. Journ. of Pharm. Vol. 68, 1896, 169.

Wachs und Kautschuck erkennen liess. Aetherisches Extract enthielt die Frucht 0,81 %, dasselbe war eine bittere, braune, harzige Substanz, welche an angesäuertes Wasser ungefähr die Hälfte ihres Gewichts abgab. Die wässrige Lösung gab weder Alkaloid- noch Glykosidreactionen. Der in Wasser unlösliche Theil des ätherischen Extracts löste sich etwa zur Hälfte in heissem Alkohol und gab in diesem mit Eisenchlorid ein olivengrünes, mit Bleiacetat ein gelbbraunes Präcipitat, mit Wasser eine Trübung. Der auch in Alkohol unlösliche Rückstand des Aetherextractes löste sich in Kalilauge, in welcher Lösung durch Säure ein schwarzbrauner Niederschlag entstand. Absoluter Alkohol löste 10,64 % des Fruchtpulvers. Das Extract löste sich zum Theil in Wasser. In der Lösung entstand mit Bleiacetat ein Niederschlag, nicht aber mit Eisenchlorid; Alkaloide wie Glykoside konnten darin nicht ermittelt werden, es enthielt dagegen Glykose. Das wässrige Extract betrug 16,59 % der pulverisirten Frucht und enthielt 0,92 % (auf Fruchtpulver bezogen) Glykose und 0,30 % Saccharose; Gerbstoff konnte darin nicht ermittelt werden, dagegen enthielt das Fruchtpulver 3,76 % schleimige und albuminoide Substanzen. Der Rückstand des Fruchtpulvers vom wässrigen Auszuge gab an alkalisches Wasser noch 5,02 % organ. Substanz ab, woraus 2,35 % (des Fruchtpulvers) Schleimschubstanz gefällt werden konnte. In salzsaurem Wasser lösten sich 1,91 % organische Substanzen. Der Stamm der Pflanze enthielt 86,63 % Feuchtigkeit und 21 % Asche. Die Frucht der *Opuntia vulgaris* Mill. bildet in ganz Nordamerika ein sehr beliebtes Nahrungsmittel und wird in der verschiedensten Weise zubereitet, auch stellt man aus ihr ein gegorenes Getränk dar. In Mexiko finden verschiedene *Opuntia*-früchte unter dem Namen „tuna“ als Diuretica etc. Verwendung.

Die *Opuntien*, von den Eingeborenen *Tovna* genannt, gedeihen auf dem vulkanischen Inselboden sehr leicht, ihr grösster Feind ist der Regen, der in der Zeit vom November bis März sich zuweilen etwas zu anhaltend einstellt. Aber die Insecten beschränken sich nicht allein auf diese Pflanzengattung, sie leben auch auf den zahlreichen übrigen Succulenten, nur vermögen ihnen diese den rothen Farbstoff nicht zu liefern und werden deshalb von ihnen auch gar nicht gesammelt. Bekanntlich sind nur die trächtigen Weibchen verwendbar, zum Glück giebt es deren etwa 200—300 auf ein Männchen, 150000 der ersteren liefern erst 1 kg Handelswaare.

#### Caesalpiniaceae.

*Caesalpinia bicolor*, ein neues Brasilholz, wird von Wright<sup>1)</sup> beschrieben. Die Stammpflanze ist ein 15—20 Fuss hoher Baum, welcher sich über der Basis mehrfach in nicht über 3 Zoll dicke Aeste verzweigt, welche mit Dornen versehen sind. Die Blätter

1) Bull. Royal Gard. Kew 1896. No. 119.

sind zweifach fiedertheilig, mit 8—12 alternirenden, ovalen Blättchen, die Blüten purpurroth, die Hülse ist flach, 2 Zoll lang und 1 Zoll breit; sie enthält 5 Samen. Eine *Caesalpinia*-Art, welche sehr gutes Brasilholz liefert, wurde auch von Oliver erwähnt. Die Farbe dieses Holzes wurde von Hanbury untersucht und der des besten Pernambuco-Brasil-Holzes überlegen befunden. Im Führer durch das Kew Museum I. p. 55 wird gesagt, dass Persico-Holz, Brasil-Holz und Lima-Holz gewöhnlich von *Caesalpinia echinata* abgeleitet werden, indessen sei die Abstammung der drei Hölzer noch nicht genügend aufgeklärt, da authentische Muster von Blättern und Blüten fehlten. Es ist daher möglich, dass in *Caesalpinia bicolor* die Abstammung des einen der Hölzer immer noch nicht vollständig ermittelt ist.

*Cassia Abrus* L. Die Samen finden nach Mittheilungen von Gehe u. Co.<sup>1)</sup> ähnlich wie die Jequiritysamen (von *Abrus prae-catorius*) Anwendung in der Augenheilkunde.

*Cassia angustifolia* und *C. acutifolia*. Ueber *Sennesblätter und deren Verfälschungen* veröffentlichte E. Latour<sup>2)</sup> eine eingehende Studie. An den Blättern der *Cassia*-Arten, welche die Sennesblätter liefern, sind hervorragende Unterschiede der oberen und unteren Epidermis nicht zu constatiren. Die Zellen sind unregelmässig vieleckig, dünnwandig, und es finden sich zahlreiche Stomata, die mit 2—4 Zellen in Berührung stehen. Auch finden sich zahlreiche abfällige Haare, an deren Ablösungsstelle die Basis als ringförmiges Polster zurückbleibt. Die Stomata liegen bei *Cassia obovata* in einem Niveau mit der Oberfläche, bei einzelnen *Cassia* unter dieser, wo sie doppelte Conturen zeigen. Das Blattparenchym zerfällt in drei Schichten, von denen die oberste und unterste aus Palissadengewebe, die mittlere aus sehr kleinen, rundlichen Zellen bestehen. Zerstreut finden sich sternförmige Calciumoxalatkrystalle und einzelne Prismen in Zellen, die um die hauptsächlichsten Adern herum Scheiden bilden. Unterchlorigsaures Natrium färbt die Endodermis nicht. — An den Blättern von *Coriaria myrthifolia* sind die Zellen der Oberhaut an der Unterseite  $\frac{1}{3}$  länger als an der Oberseite. Die Zellen sind unregelmässig vieleckig und dünnwandig, die Stomata haben elliptische Oeffnungen und werden von zwei symmetrisch gestellten, fein runzeligen Zellen begleitet. Haare fehlen. Das Parenchym besteht in der Mitte aus locker verbundenen, runden Zellen, unten aus zwei Reihen und oben aus einer Reihe Palissadenzellen. Die aus grossen Zellen bestehende Epidermis wird von Natriumhypochlorit gelbbraun gefärbt. — Bei *Solenostemma Arghei* Hayne bestehen die obere und untere Epidermis aus sehr dünnen polygonalen Zellen. Die Stomata sind nicht sehr zahlreich, die Oeffnungen weit, von 5 bis 7 Zellen begrenzt; die Haare zahlreich, vielzellig; das Parenchym zeigt eine doppelte

1) Handelsber. 1896, Sept. 2) L'Union pharm. 1896, No. 5; Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1356, 481.

Zone Palissadenzellen und ein sehr beschränktes Schwammparenchym; Sphärökrystalle und Secretionszellen sind vorhanden. Der Mittelnerv ist sehr gross. — Bei *Vaccinium vitis Idaea* besteht die obere Epidermis aus polygonalen Zellen mit dicken und buchtigen Wandungen; Stomata, Haare und Drüsen fehlen. An der Unterseite sind die Oberhautzellen klein, hier finden sich zahlreiche kleine, von 4 bis 5 Zellen umgebene Stomata und vielzellige Haare. Im inneren Gewebe sind nur zwei Zonen vorhanden, eine von Palissadenzellen und eine von Schwammparenchym, der Rand des Blattes wird von einem Faserbündel durchsetzt. Die fibrovasculären Bündel in den Nerven werden oben und unten von einer Menge pericyclischer Fasern bedeckt. — Die Blätter von *Colutea arborescens* haben an der Oberseite eine Epidermis von unregelmässigen vieleckigen Zellen mit dünnen und buchtigen Wandungen; Haare fehlen ganz. Stomata sind hier sehr selten, dagegen finden sich kleine elliptische Oeffnungen, von 4 bis 5 Zellen umgeben, und lange einzellige, an der Basis schmale Haare an der Unterseite. Das Parenchym zeigt nichts Besonderes. — An den Blättern von *Globularia alpum* besteht die Epidermis auf beiden Seiten aus sehr dickwandigen, unregelmässigen, polygonalen Zellen, die Kalkoxalatkrystalle enthalten. Die zahlreichen Stomata haben längliche Oeffnungen und sind von 2 bis 5 Zellen umgeben. Haare sind nicht vorhanden, wohl aber zweiköpfige Drüsen. Das Parenchym ist homogen mit nur wenigen Zwischenräumen. — Bei den Fiederblättern von *Tephrosia apollinea* DC. ist die Oberhaut auf beiden Seiten gleich, die zahlreichen Stomata mit grossen Oeffnungen sind von mehreren Zellen umgeben, die Haare vielzellig, lang, zahlreich. Parenchym normal. Der Mittelnerv ist dreieckig, springt an der Basis vor und nimmt nach der Spitze hin ab. — Die Blätter von *Cassia marilandica* haben an der Oberseite eine aus grossen, buchtigen Zellen gebildete Oberhaut ohne Stomata; an der Unterseite sind Stomata mit kleinen elliptischen Oeffnungen vorhanden. Haare fehlen an beiden Flächen, das Blatt hat nur eine Reihe Palissadenzellen und das Schwammparenchym ist sehr locker verbunden. — Zur mikrochemischen Prüfung ist Eisenchlorid anzuwenden, da dadurch bei *Coriaria* und *Vaccinium*blättern Niederschläge entstehen.

Zur Unterscheidung gepulverter Alexandriner und Indischer Senna-Arten wie zur Erkennung gepulverter Kastanienblätter in der Droge giebt L. E. Sayre<sup>1)</sup> eine Anleitung. Als Hauptunterscheidungsmerkmale der beiden Sennadrogen dient die Anzahl der Haare und die Form der Epidermiszellen. Hat man gleiche Mengen der beiden Pulver zur Hand, so bemerkt man bei Alexandriner ca. 10 Haare auf 1 Haar bei Indischer Senna. Mischt man 25 mg Pulver mit 5 cc verd. Alkohol und untersucht einen Tropfen des Gemisches unter dem Mikroskop, so findet man in der Indischen Sorte 1–3, in der Alexandriner 8–20 Haare. Bei

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 585.

scharfer Aufmerksamkeit bemerkt man ferner, dass die Alexandriner Haare nahe der Basis einen scharfen Bogen machen, mit dessen Hülfe sie sich an das Blatt anlegen, während die Indischen Haare kürzer, gerader und starrer sind. Die Indischen Epidermiszellen sind etwas kleiner, auch gleichmässiger und spitzwinklicher angeordnet, als die Alexandriner. Die Indischen Epidermiszellen haben 35, die Alexandriner 40 Mikromillimeter im Durchmesser. Zur Ermittlung der Kastanienblätter giebt man  $\frac{1}{2}$  g des fraglichen Pulvers in gleichmässig dicker Schicht auf einen Objectträger, den man auf weisses Papier legt, und lässt einen Tropfen 5%iger Ferrichloridlösung auf das Pulver fallen. Bei Anwesenheit von Kastanienblättern nimmt der Tropfen binnen 30 Sekunden eine dunkelblaue bis schwarze Färbung (Gerbstoff) an. Die Epidermiszellen der Kastanienblätter haben 25 Mikromillimeter im Durchmesser. Ferner kann man diese Verfälschung an der Anwesenheit von Tracheiden und Tüpfelzellen, aus der Mittelrippe der Kastanienblätter stammend, erkennen. Die Gegenwart ganzer Bündel dieser Fasern ist stets ein Zeichen von Verfälschung.

Das Vorkommen des Emodins in den Samen von *Cassia occidentalis* L. und *C. obtusifolia* L. stellte Shimoyama<sup>1)</sup> fest. Die beiden genannten Cassia-Arten werden in Japan mit Erfolg gegen Schlangenbisse resp. Insectenstiche angewendet, wobei man die Samen oder Blätter auf die betr. Stellen einreibt. Die entölten Samen wurden mit Alkohol erschöpft, der Auszug wurde abdestillirt, der Rückstand mit angesäuertem Wasser aufgenommen, der Rückstand in Natriumcarbonatlösung gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und die wässrige Schicht mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein flockiger Niederschlag entstand, welcher abfiltrirt, gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und durch Auflösen in Benzol und Abdunsten des letzteren gereinigt wurde. Die erhaltenen tiefrothen Nadeln schmolzen bei 240—250°, waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Alkalien wie Alkalicarbonatlösungen und wurden in vergleichenden Untersuchungen mit Emodin identificirt.

*Copaifera officinalis*. Beim Vergleich der Statistik über den Import von Copaivabalsam und die thatsächlich verkauften Mengen ergibt sich ein Fehlbetrag von ca. 30 000 Pfd., der durch Hinzufügen von Gurjunbalsam ausgeglichen wird. Es ist daher die Prüfung des Copaivabalsams auf Gurjunbalsam unerlässlich.

L. F. Kebler<sup>2)</sup> hat eine Anzahl Handelssorten nach sämmtlichen bekannten Methoden untersucht und kommt zu folgenden Ergebnissen: 1. Farbe, Fluorescenz oder Nicht-Fluorescenz haben keinen Werth; 2. die Bestimmung des specifischen Gewichtes giebt in Folge der grossen Schwankung keinen Anhalt; 3. Löslichkeit oder Unlöslichkeit des Balsams in absolutem Alkohol sind ungewisse Factoren; 4. die besonderen Proben auf Terpentin, fette

1) Mitth. aus der med. Fak. Tokio Bd. III. No. 1.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 894.

Oele und Paraffinöle geben gute Resultate; 5. die Ammoniakprobe ist nicht verlässlich; 6. die Bestimmung der Säurezahl hat keinen Werth; 7. die Hager'sche Probe (Schwefelsäure-Essigäther) versagt, wenn weniger als 25 % Gurjunbalsam zugemischt waren. 8. die Schwefelkohlenstoffprobe gab gute Resultate; 9. die Eisessigprobe (1 cc Eisessig, 4 Tropfen reiner, concentrirter Salpetersäure und 4 Tropfen Balsam; beim Vorhandensein von Gurjunbalsam entsteht eine rothe Zone bezw. purpurrothe Flüssigkeit) ist sehr verlässlich, wenn nicht mehr als 5 % Gurjunbalsam vorhanden sind. — Die Schwierigkeit der Untersuchung besteht zumeist auch darin, dass die Beschaffenheit des Gurjunbalsams eine sehr schwankende ist.

Nach Untersuchungen von Hirschsohn existiren Colophoniumsorten, deren Anwesenheit im *Copaivabalsam* durch die von Gehe u. Co. empfohlene Ammoniakprobe (D. A.-B. III) nicht angezeigt werden soll, da kein Gelatiniren der Mischung eintrete. — Der Ausfall der Säureprobe ist nach Mittheilungen von Gehe u. Co.<sup>1)</sup> davon abhängig, ob man ein frisches, abgekühltes Gemisch der beiden Säuren benutzt oder mit einem schon längere Zeit vorher bereiteten arbeitet. Das letztere versagt zumeist, und man beurtheilt Balsame als probehaltig, die bei der Verwendung eines frisch bereiteten Säuregemisches zweifellos zurückzuweisen sind. Alle gefälschten Balsame, auch jene, die die Ammoniakprobe bestanden, gaben mit frischem Säuregemisch rothe bis rothviolette Färbung, wobei es freilich noch dahingestellt bleiben muss, inwieweit das zugesetzte Harz dieses Verhalten bedingt. Aber es giebt auch notorisch reine Balsame, besonders die von Angostura und Carthagena, die mit dem frischen Säuregemisch auch eine rothviolette Farbe gaben. Die Säureprobe ist deshalb, wenn damit lediglich zugesetzter Gurjunbalsam erkannt werden soll, cum grauo salis zu beurtheilen, oder besser, durch die Hirschsohn'sche Stannochloridprobe zu ersetzen. Will man dagegen nur echten Maracaibobalsam als zulässig erachten, so wird sie zu Recht bestehen bleiben müssen.

*Copaivabalsam* in probehaltiger Beschaffenheit hat Ed. Lück er<sup>2)</sup> nicht beschaffen können. Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade hinterblieb stets ein schmieriger (nicht spröder) Rückstand, der beim Schütteln mit  $\text{NH}_3$  theilweise gelatinirte. Auch beim Schütteln von Balsam mit  $\text{NH}_3$  nach der Wimmerschen Angabe wurden gallertartige Abscheidungen sichtbar. Das Titrirverfahren gab bei  $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen der alkoholischen alkalischen Lösung auf dem Wasserbade stets der Pharmakopoe entsprechende Zahlen, bei einstündiger Einwirkung (vorgeschlagen von Dieterich, Annal. 1893) wurden 1—2 cc Normalalkali verseift.

E. Bosetti<sup>3)</sup> hat die seiner Zeit von Gehe u. Co. empfohlene Ammoniakprobe zur Erkennung von Harzen im *Copaivabalsam*,

1) Handelsber. 1896, April.

2) Apoth. Ztg. 1896, No. 13.

3) Ebenda 758.



deren Brauchbarkeit auch Wimmel bestätigt hat, auf ihre Schärfe und Zuverlässigkeit geprüft und ist auf Grund zahlreicher Versuche mit dem verschiedensten Material zu der Ueberzeugung gelangt, dass dieser sogenannten Ammoniakprobe nicht der hohe Werth zukommt, den man ihr durch Aufnahme in den Nachtrag zum D. A.-B. beigelegt hat. Er hält dieselbe für durchaus unbrauchbar. Es giebt nämlich ein echter, durch Abdampfen völlig von ätherischem Oele befreiter Balsamrückstand mit 5 Theilen Ammoniakflüssigkeit eine mehr oder weniger dickflüssige Lösung. Derselbe Balsam verhält sich aber ebenso, wenn man ihm 30 % Colophonium zuschmilzt, und der Rückstand eines 40 % Harz enthaltenden Balsams giebt mit Ammoniakflüssigkeit eine dickflüssige Masse, in der weder ein Gelatiniren, noch Abscheidungen zu beobachten sind. Dass auf diesen offenbaren Widerspruch bisher von keiner Seite aufmerksam gemacht worden ist, kann sich Verf. nur dadurch erklären, dass einerseits das gänzliche Befreien des Balsams von ätherischem Oele sehr lange dauert und daher leicht nicht genügend durchgeführt wird, und dass andererseits zum Gelingen der Ammoniakprobe das Vorhandensein einer gewissen Menge ätherischen Oeles nothwendig zu sein scheint. Weitere sehr umfangreiche Arbeiten und Versuche zur Verschärfung der Ammoniakprobe oder zur Ermittlung einer anderen, brauchbareren Untersuchungsmethode für die Handelssorten des Copaivabalsams haben Bosetti zur Aufstellung der nachfolgenden, jedenfalls der Nachprüfung und Berücksichtigung sehr zu empfehlenden Sätze veranlasst.

1. Die Ammoniakprobe des Nachtrags zum D. A.-B. ist, soweit sie mit dem ursprünglichen Balsam angestellt wird, so unempfindlich, dass sie bei Maracaibo- und Parabalsamsorten Verfälschungen von 30—35 % Colophonium gestattet.
2. Die erwähnte Ammoniakprobe, welche mit dem durch Abdampfen vom ätherischen Oele befreiten Harzrückstande angestellt wird, ist nicht brauchbar.
3. Die Forderung des D. A.-B., die dickflüssigen Balsamsorten zu bevorzugen, ist geeignet, die Verfälschungen zu erleichtern.
4. Die jetzt im Handel befindlichen, mit „Maracaibobalsam, Ammoniak und Pharmakopöeproben haltend“ bezeichneten Balsamsorten sind zum Theil mit 5—25 % Harz verfälscht.
5. Folgendes Prüfungsverfahren wird vorgeschlagen: Schmilzt man 7 Theile Balsam mit 3 Theilen Colophonium bei gelindem Feuer zusammen, so muss das Gemisch die Ammoniakprobe des D. A.-B. aushalten. Die Prüfung ist jedoch mit einem Colophonium vorzunehmen, von welchem ein als völlig rein bekannter Balsam 35 % aufzunehmen vermag, ohne dass dasselbe durch die Ammoniakprobe darin nachzuweisen ist.
6. Das vorstehende „Zumischungsverfahren“ kann zur annähernd quantitativen Bestimmung des zugesetzten Harzes im Balsam verwendet werden.

— Die unter Punkt 5 ausgesprochene Forderung gestattet eine Verfälschung des Balsams von nur 4—5 % an Colophonium, und eine solche dürfte dann nicht mehr lohnend erscheinen, wenn die Forderung dickflüssiger Balsame fortfällt. Fraglich ist freilich,

ob Balsame, die dieser Forderung entsprechen, sich immer werden beschaffen lassen. Wie schon angedeutet, sind zeitweilig im Grossbezüge nur Balsame erhältlich, welche einen Harzzusatz von nur 25% vertragen. Bosetti verkennt nicht die Bedenken, die gegen das ganze Verfahren zu erheben sind, besonders den Umstand, dass man danach einen Körper, welchen man nachweisen will, erst hineinbringt. Des Weiteren erscheint es ihm sehr wünschenswerth, die Grundlage des Verfahrens durch umfassendere Untersuchung von Balsamen, welche ihrer Herkunft nach genau bekannt sind, vor Allem von solchen, welche direct vom Producenten bezogen worden sind, zu befestigen.

## Cannabineae.

Ueber *Cannabis indica* veröffentlicht N. S. Rudolf<sup>1)</sup> einige in Indien gemachte Beobachtungen. *Cannabis indica* wächst wild in Centralasien, Russland, China, im Himalaya, in Kashmir sowie in Indien. Die Cultur der Pflanze für die Fasergewinnung weicht von der zur Extractgewinnung erheblich ab; für ersteren Zweck verlangt die Pflanze guten Boden und kühle Temperatur, zur Gewinnung von Samen sind weibliche und männliche Pflanzen dicht nebeneinander zu pflanzen. Die Blätter, welche die Eingeborenen „Bhang“ nennen, werden getrocknet als Thee gebraucht: „Ganja“ ist der Name der blühenden Spitzen der unbefruchteten weiblichen Pflanze des cultivirten Hanfs. Zu dieser Cultur gehört guter, nicht zu feuchter Boden; im August wird gesät, Ende September werden die jungen Pflanzen pikirt, im October mit Kuhdung und Oelkuchen gedüngt, im November beginnt die Pflanze zu blühen. Jetzt werden die männlichen Pflanzen sorgfältig entfernt und die etwa befruchteten Theile abgeschnitten. Man unterscheidet runde und flache Ganja; erstere ist die reinste; zu ihrer Bereitung werden die Pflanzen 6 Zoll über dem Boden abgeschnitten und an der Sonne getrocknet; man bindet sodann die Spitzen in Bündel, setzt sie eine Nacht dem Thau aus und knetet sie am nächsten Nachmittage unter Menschenfüssen, bis sich das Harz ausscheidet. Flache Ganja wird in ähnlicher Weise, doch mit weniger Sorgfalt beim Auslesen der Unreinigkeiten gewonnen. Beide Drogen werden nun in Ballen gepackt, wobei ein Theil des Harzes als Pulver abfällt, welches „Chur“ genannt wird und den kräftigsten Theil der Droge darstellt. „Charras“ scheint eine Art von „Chur“ zu sein; es besteht aus den harzigen Theilen der Pflanze und wird durch Reiben der Blüthenspitzen zwischen den Händen dargestellt. „Mom charras“ ist eine wachsartig aussehende Droge. „Momea oder Mimea“ ist ein butterähnlich aussehendes Präparat, welches mit menschlichem Fett oder Lymphe bereitet sein soll. Die Ganja findet Verwendung zum Rauchen; es treten dabei die bekannten Delirien ein. Bisweilen soll Ganja als Anaestheticum genommen werden. Mom charras und Charras wird zur Bereitung von Zuckerwerk für religiöse Zwecke verwendet.

1) Bullet. of Pharm. 1896, No. 7.

Ueber *unwirksamen indischen Hanf* berichten Parke, Davis u. Co.<sup>1)</sup> Am auffallendsten traf das bei einer Sendung von 1200 Pfund sehr schön aussehender als „*Cannabis indica*, Spitzen“ bezeichneten Waare ein, welche sich bei Thierversuchen gänzlich wirkungslos erwies, selbst bei grosser Steigerung der üblichen Dosis. Dasselbe negative Resultat trat ein bei Verwendung von frisch bereitetem festen Extract aus derselben Droge, während Gegenversuche mit vorrätbigem Extract die Wirksamkeit dieses Präparats erwiesen. Der einzige Schutz, den der Käufer solcher Waare gegenüber anwenden kann, ist der, dass er Thierversuche anstellt oder anstellen lässt, da die Ermittlung der wirksamen Substanzen auf chemischem Wege noch immer sehr ungenau ist und keine eindeutigen Resultate liefert.

E. Lépinos<sup>2)</sup> macht auf die Möglichkeit einer Verwechslung von gewissen Sorten *Haschisch*, die in Form von rundlichen oder platten Stäben, meist mit Furchen, die auf Kneten und Ausrollen mit der Hand hinweisen, versehen, im Handel vorkommen, mit Ladanum von Cypern aufmerksam. Die fraglichen Stücke sind braun, mit einem Stich ins Grün, frisch von kalmusartigem Geruche, beim Erwärmen von dem charakteristischen Geruche des Hanfes; sie wiegen 10–40 g und haben ein mittleres spezifisches Gewicht von 1,338. Zur Unterscheidung von Ladanum kann am besten die mikroskopische Untersuchung dienen, durch welche das Vorhandensein der charakteristischen Cannabineenhaare dargethan wird. Diese sind einzellig, aussen mit kleinen Erhabenheiten bedeckt, und in ihrem Innern und an ihrer Basis findet sich eine harzige Masse. In dem Ladanum finden sich ebenfalls Haare der Mutterpflanze (*Cistus Ladanum* L.), doch sind die *Cistus*haare vielzellig und haben an ihrem freien Ende eine Drüse. Bei der Seltenheit des Ladanum, das im westeuropäischen Drogenhandel so gut wie verschwunden ist, hat die Verwechslung in Folge der äusseren Aehnlichkeit wohl nicht viel zu bedeuten. Lépinos hat fünf Haschischsorten von der angegebenen Beschaffenheit, von denen je eine aus Athen, Syrien, Konstantinopel und Aegypten stammte, während die Herkunft der einen nicht nachweisbar war, untersucht und in ihnen 28–37 % Harz und flüchtiges Oel gefunden. Das Haschisch aus Aegypten ist sicher dort nicht fabricirt, da die Cultur des Hanfes dort gesetzlich verboten ist, und vermuthlich durch Armenier dort eingeschmuggelt; wahrscheinlich aus Syrien, wo die Hanfpflanze cultivirt und das Harz sorgfältig gesammelt wird. Alle diese Haschischsorten entsprechen übrigens äusserlich demjenigen, was im Orient als „*Chirros*“ bezeichnet wird, d. h. einem aromatischen Präparate der Hanfspitzen. Die Bemerkung von Lépinos, dass es nicht damit identisch sei, weil Zucker darin nicht nachweisbar sei, scheint nicht ausschlaggebend, um sie zu differenziren.

1) Pharm. Notes 1896, No. 3.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, No. 2. 65; siehe auch Referat in Apoth. Ztg. 1896, 547.

Ueber das *active Princip des indischen Hanfs* liegen neue Untersuchungen von Wood, Spivey und Easterfield<sup>1)</sup> vor. Danach enthält die Droge 1,5 % eines bei 160—180° siedenden Terpens, 7 % eines bei 258—259° siedenden Sesquiterpens, 0,15 % eines Paraffins von der Formel  $C_{29}H_{60}$  und 3,3 % eines als *Cannabinol* bezeichneten giftigen rothen Oels, das bei einem Druck von 20 mm bei 265° siedet. Es ist ein Hydroxylderivat, das nach den Versuchen von C. R. Marshall in Dosen von 0,05 schon den eigenthümlichen Haschischrausch mit nachfolgendem Schlafe herbeiführt. Da keiner der übrigen Stoffe gleichen Effekt hat, betrachtet Marshall das Cannabinol als das wirksame Princip.

#### Celastraceae.

Der *Farbstoff des Arillus von Celastrus scandens* ist nach Untersuchungen von Ida A. Keller<sup>2)</sup> ein Mittelglied zwischen dem krystallisirbaren Carotin und dem amorphen Xanthin.

*Celastrus paniculata Willd.* kommt in Ostindien vor, geht aber ostwärts über die Sundainseln bis zu den Philippinen. Die Samen gelten als stimulirendes Arzneimittel. Man verwendet sie z. B. als Aphrodisiacum, ferner bei Rheuma, Gicht, Schlagfluss, Leprosis u. s. w. Oft benutzt man nicht die ganzen Samen, sondern das aus ihnen dargestellte fette Oel, von dem sie 30 % enthalten. Dasselbe ist, wie Gehe und Co.<sup>3)</sup> mittheilen, von rother Farbe, die es dem Arillus verdankt, und bitterem Geschmack. Mit Benzoë, Gewürznelken, Muskatnüssen und Macis vermenget, gewinnt man durch trockene Destillation ein empyreumatisches Oel, das gegen Beri-Beri benutzt wird.

#### Caprifoliaceae.

*Sambucus nigra.* Die *diuretische Wirkung der Rinde von Sambucus nigra* soll nach Lemoine<sup>4)</sup> eine eclatante und bei Menschen ohne Nebenerscheinungen sein, nur bei vorhandener Diarrhöe war eine Vermehrung der Stühle als Nebenwirkung zu beobachten. Sehr grosse Gaben können bei Thieren Intoxicationserscheinungen bewirken. Lemoine verabfolgte seinen Patienten zuerst eine Maceration oder Abkochung der Rinde von *Sambucus nigra* (20—30 g : 1 Liter Wasser), wendet aber jetzt ein alkoholisches Fluidextract der Rinde: 10 Cort. = 10 Extract an, welchem er den Namen „Sambucium“ (früher Sambucin) beilegte.

*Viburnum.* Die Frage, wie man die *Rinden von Viburnum prunifolium* und *Viburnum Opulus* in gepulvertem Zustande zu unterscheiden im Stande sei, wird von L. R. Sayre<sup>5)</sup> erörtert. Frühere Untersuchungen des Verfassers (Jahresber. 1895, 61) thaten dar, dass in der Innenschicht der Rinde von *Viburnum*

1) Journ. Chem. Soc. LXIX, 539. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 4; Apoth.-Ztg. 1896, 386. 3) Handelsber. 1896, Sept.

4) durch Therap. Monatsh. 1896, No. 7. 5) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 225.

*Opulus* grosse Haufen Bastfasern in Form langer Bänder mit nur wenig Steinzellen existiren, und dass diese unterbrochenen Bänder radial durch schmale Markstrahlen und longitudinal durch Bänder von weichem Bast getrennt werden. Die Mittelrinde, der weiche Bast und die Markstrahlen enthalten Tannin. *Viburnum prunifolium* enthält an Stelle dieser Baststreifen zahlreiche Gruppen unregelmässig angeordneter Steinzellen. Diese Unterschiede lassen sich auch an den Pulvern beider Rinden leicht erkennen. Bei wirklicher Rinde von *V. prunifolium* fehlt das fibröse Gewebe, und Steinzellen sind in ausserordentlicher Menge vorhanden; hierbei ist es gleich, ob Stamm- oder Zweigrinde vorhanden ist, doch haben diese einen Unterschied in der Farbe; die Stammrinde liefert ein bräunliches oder röthlich graues Pulver, das Pulver von Zweigrinden ist hell bräunlichgrau. Das Pulver der Wurzelrinde von *Viburnum prunifolium* ist grau und unterscheidet sich mikroskopisch und mikrochemisch durch das Vorhandensein von Stärkekörnchen. Das Pulver von *Viburnum Opulus* ist silbergrau und zeigt mikroskopisch ein von den zahlreichen Holzfasern herrührendes faseriges Aussehen.

#### Clusiaceae.

*Garcinia Morella*. Die Prüfung von gepulvertem *Gutti* hat nach E. G. Eberhardt<sup>1)</sup> in erster Linie auf Stärke Rücksicht zu nehmen, welche merkwürdiger Weise in der Droge bisweilen enthalten ist. 1 g des zu prüfenden Pulvers löst man in 5 cc Kalilauge, giebt 45 cc Wasser hinzu und zuletzt einen Ueberschuss von Salzsäure; man filtrirt alsdann die trübe Flüssigkeit durch Watte und giebt zu dem klaren Filtrat 1—2 Tropfen Jodlösung. Bei Gegenwart von mehr als 2 % Stärke entsteht sofort eine dunkelblaue Färbung oder ein ebenso gefärbter Niederschlag. Die gepulverte Handelsdroge giebt gewöhnlich eine gelbe, später blau werdende Färbung; reines Gummi *Gutti* mit 1 % Stärke verursacht ein mattes, beim Stehen dunkel werdendes Blau und eine leichte Fällung. 2 % Stärkegehalt giebt sofort ein dunkles Blau, nach einigen Stunden einen Niederschlag. 5—10 % Stärke geben sofort eine blaue Fällung. 5 % und weniger Curcumagehalt giebt deutliche Stärkereactionen. Erhält man sofort einen Niederschlag, so kann man Verfälschung annehmen, doch kann auch die gänzlich stärkefreie Droge unter Umständen verfälscht sein, in welchem Falle die beste Prüfung die Ermittlung des Harzgehalts ist. Verf. bestimmte in einigen stärkefreien Mustern durch Auflösen in Alkohol den Harzgehalt und den Rückstand und fand ersteren zu 75,9—81,4 %, letzteren zu 18,6—24,1 %.

Eine neue Untersuchung des Gummi *Gutti* hat G. Tassinari<sup>2)</sup> unternommen. Bei energischer wirkenden Mitteln, z. B. beim Schmelzen mit einem starken Ueberschuss von Kaliumhydroxyd

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 371.  
Farm. 1896, 153.

2) Annal. di Chim. e di

oder beim Destilliren mit Zinkstaub treten Producte weitgehender Zersetzung auf, deren Wesenheit, ob sie in dem Rohproducte vorgebildet oder aus ihm durch den Einfluss der Reagentien entstanden, vorerst unentschieden ist. So zweifelt Tassinari, dass das Phloroglucin, das Buchner bei seinen Arbeiten fand, ein Bestandtheil des Gummigutts ist, und er hält es wenigstens nicht für ausgeschlossen, dass es durch Einwirkung des schmelzenden Kaliumhydrats auf die im Harz befindlichen Phenole entstanden ist. Jedenfalls fand er nur Spuren davon in seinen Proben, wenn er mit wenig Kaliumhydrat und bei mässiger Temperatur arbeitete. Er fand bei seinen Versuchen: 1. einen dem gewöhnlichen Gummi arabicum ähnlichen Stoff, 2. ein Oel, das bei 160—210° siedet und das ein Terpen und einen Kampher enthält; es scheint dasselbe den Chemikern bislang entgangen zu sein, wenigstens finden sich keine Literaturangaben darüber, 3. Isoitinsäure und Essigsäure, 4. noch nicht sicher festgestellte Phenoläther, 5. ein Harz, 6. Methylalkohol und andere höhere Homologe, 7. eine fruchtähnlich riechende Flüssigkeit, bei hoher Temperatur siedend, von Aldehyd- oder Ketoncharakter.

*Garcinia purpurea Roxb.* ist heimisch in Vorder- und Hinterindien. Man verwendet besonders die sauerschmeckenden Fruchtschalen als antiscorbutisches Mittel und das Fett der Samen, die Kokum- oder Goa-Butter. Der Embryo enthält neben krystallinischem Fett charakteristische Aleuronkörner und in besonderen Zellen Gerbstoff. Die Samen enthalten nach Gehe u. Co.<sup>1)</sup> etwa 30 % Fett, von denen mit den unvollkommenen Einrichtungen aber nur etwa 10 % gewonnen werden. Es ist ziemlich hart, fast zerreiblich, weiss oder gelblich, später bräunlich; der Geruch ist schwach, der Geschmack mild-ölig. Dieses Fett schmilzt bei 40 bis 41° und enthält Glyceride der Stearinsäure, Myristinsäure, Oelsäure und daneben auch freie Fettsäuren. Es soll vielfach benutzt werden zur Fälschung ausgelassener Butter, in der Medicin wie Cacao Fett, auch als Ersatz für Cetaceum.

*Nag-Kassaröl* ist das Oel aus den Antheren von *Mesua salicina*, einer auf Ceylon, Java und in Ostindien einheimischen Guttifere. H. Haensel<sup>2)</sup> hat dasselbe zuerst destillirt und bezeichnet es als ein braungelbes Oel von eigenthümlichem, an Veilchenmoos erinnerndem Geruch. Der hohe Preis dieser Neuheit (4000 Mk. pro Kilo) verbietet leider vorläufig seine practische Verwerthung.

Gegenüber der von Hänsel in seinem Bericht ausgesprochenen Ansicht, dass die Antheren der *Mesua salicina*, einer in Java, Ceylon, Ostindien heimischen Guttifere erst 1883 auf den europäischen Markt gekommen seien, weist Schelenz<sup>3)</sup> darauf hin, dass thatsächlich die Droge schon im Jahre 1851 nach London gekommen sei und durch ihr wunderbares an Rhiz. Iridis erinnerndes Aroma Aufsehen erregt hat. Pereira hat damals allerdings

1) Handelsber. 1896, Sept.

2) Pharm. Ztg. 1896, 58.

3) Pharm. Centralh. XVII, 1896, 817.

die Stammpflanze als *Mesua ferrea* L. bezeichnet, im übrigen hat es sich entschieden um ganz dieselbe Droge gehandelt, von der auch schon Rumphius in der Mitte des 18. Jahrhunderts gesprochen hat. Sein Nagasserium beschreibt er als von moschusähnlichem Wohlgeruch, und Pereira berichtete vor fast 50 Jahren auch schon von der Anwendung der Antheren zur Anfertigung wohlriechender Kissen. Die Pflanze wächst auf Java, Amboina und in Bengalen.

Sadebeck<sup>1)</sup> schreibt zu den Ausführungen von Schelenz: Die Frage nach „Nagkassar“ ist in soweit nicht leicht zu beantworten, weil unter dieser Bezeichnung alle wohlriechenden Blüthenheile von Clusiaceen verstanden werden, auch diejenigen von *Ochrocarpus* u. s. w. Dieser Name ist also ein Sammelname. Soviel aber steht fest, dass unter dem Namen „Namal renn“ nur die Antheren von *Mesua salicina* Planchon und Triana zu verstehen sind, während bei anderen Clusiaceen, z. B. *Mesua ferrea* L., *Ochrocarpus longifolius* Beuth. & Hook etc., die im Abblühen begriffenen ganzen Blüthen (also nicht allein die Antheren) die Droge bilden, welche auch in Ceylon zu Parfümeriezwecken benutzt wird. Für diese sowohl, wie für die Antheren von *Mesua salicina* gilt also als Sammelname die Bezeichnung „Nagkassar“. Nagkassar ist also die Bezeichnung für alle Drogen resp. Blüthen resp. Blüthenheile der Clusiaceen, welche Veilchengeruch besitzen, also auch für die Antheren der *Mesua salicina*; die letzteren haben aber bei den Singhalesen noch die Bezeichnung „Namal renn“. Die Frage ob *Mesua ferrea* L. und *Mesua salicina* als Arten zu trennen sind, ist schon in Walpers Annalen von Planchon und Triana entschieden worden, welche mit Bezug auf die Aehnlichkeit der Blätter mit *Salix alba* den Namen *Mesua salicina* für die neue von ihnen aufgestellte Art anwendeten. Es ist sehr bemerkenswerth, dass auch die Antheren dieser beiden Arten anatomisch unterschieden sind: in dem Antheren-Connectiv von *Mesua ferrea* sind 3—4 um den centralen Bündelstrang gruppirte Harzgänge enthalten, in dem Connectiv der *Mesua salicina* fehlen dieselben. Das Nagkassar der *Mesua salicina*, das „Namal renn“ der Singhalesen, besteht nur aus solchen Antheren, deren Connective keine Harzgänge führen.

#### Combretaceae.

Die *Herkunft des Kinkeliba* (*Combretum altum* Guill. et Porr.), des Heilmittels gegen das Gallenfieber der Tropen hat Engler<sup>2)</sup> festgestellt. Der Strauch ist nach Heckel im Gebiete des Rio-Pongo, des Rio-Nunez, des Dubreka und der Mellacorée sehr verbreitet. Nach Engler's Untersuchungen ist Kinkeliba das *Combretum altum* Guill. et Porr., zu dem *C. micrantum* G. Don. als Synonym gehört. Die Art hat auffallend kleine Blüthen und 4 flügelige, nur 8 mm im Durchmesser haltende Früchte. Mit dem Strauche werden in allen französischen Kolonien Anbauversuche

1) Ber. von H. Haensel, IV, 1896.  
Gartens zu Berlin, 1896, No. 4.

2) Notizbl. des Kgl. bot.

gemacht; im Küstenlande von Deutsch-Ostafrika ebenso wie in Togo dürfte er gedeihen. Nach Heckel benutzen die Eingeborenen das Dekokt der Blätter gegen Gallenfieber, Kolikanfälle sowie zur Verhinderung von Erbrechen. Aus den pulverisirten Früchten bereiten sie mit Fett oder Oel eine Salbe für eiternde Beulen. Zum Dekokt verwendet man 4 g der getrockneten Blätter auf 250 g Wasser und lässt  $\frac{1}{4}$  Stunde kochen. Die Flüssigkeit muss bitter und bräunlich, darf aber nicht dunkelbraun sein. Beim Gallenfieber nimmt man nach Raimbault so bald wie möglich 250 g, sodann 10 Minuten später 125 g, nach 10 Minuten Ruhe abermals 125 g. Man muss während der ganzen Krankheit und wenigstens während 4 Tagen jeden Tag  $1\frac{1}{2}$  Liter von dem Dekokt trinken etc. Nach Heckel und Schlagdenhauffen enthalten die Blätter als Hauptbestandtheile Gerbstoff und Kaliumnitrat. Auch die Wirksamkeit anderer ostafrikanischer Combretum-Arten hält Engler nicht für ausgeschlossen.

## Compositae.

*Anacyclus Pyrethrum.* Ueber die Darstellung der Pyrethrins, des wirksamen Bestandtheils der Wurzel, berichtete A. Schneegans<sup>1)</sup>. Die Bertramswurzel ist schon mehrfach chemisch untersucht worden. Sie enthält neben geringen Mengen eines ätherischen Oeles einen gelben Farbstoff, Gummi, bis zu 50 % Inulin und Pyrethrin, den Bestandtheil, welchem sie ihre Eigenschaften verdankt und auf dessen Isolirung die Autoren, die sich mit der Untersuchung der Droge befasst haben, ihr Augenmerk gerichtet haben. Wie aus den Mittheilungen von Schneegans ersichtlich, ist das Pyrethrin bisher nur in ganz rohem Zustande erhalten worden. Die beschriebenen Präparate sind nur mehr oder minder gereinigte Extracte, die jedenfalls nicht aus einer einheitlichen Substanz bestehen. Es schien ihm desshalb erwünscht, das reine Pyrethrin darzustellen, um dessen Eigenschaften und dessen Constitution mit Sicherheit festzustellen. Nach manchen Versuchen, zu welchen vorerst nur die römische Bertramswurzel diente, entschloss sich Schneegans für folgende Darstellungsweise: Die kleingeschnittene Wurzel wird mit Weingeist im Wasserbade mehrmals ausgekocht. Die vereinigten Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Weingeistes ein dickes Extract, welches in absolutem Weingeist aufgenommen wird, wobei eine grosse Menge eines grauen geschmacklosen Harzes ungelöst bleibt. Die davon abfiltrirte Lösung wird mit einem Ueberschusse einer alkoholischen Bleiacetatlösung versetzt, der entstandene gelbe Niederschlag filtrirt, das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Blei befreit und die Flüssigkeit eingedampft; es bleibt ein rothgelber Sirup zurück, der durch Auflösen in Aether von einem darin unlöslichen Harze befreit und hierauf mit Kalkmilch und Sand zur Trockne verdampft wird. Die feste, pulverisirte Masse wird sodann im Extractions-

1) Apoth. Ztg. 1896, 755.



apparate mit Petroleumäther ausgezogen. Die gewonnene hellgelbe Lösung giebt, mit Natronlauge geschüttelt, ein dunkelbraunes Oel ab, welches keinen Geschmack besitzt und hinterlässt beim Eindampfen einen Sirup, der über Schwefelsäure im Vacuum aufbewahrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystallisation gleicht vollständig derjenigen des Eisenchlorids. In der dicken Flüssigkeit bilden sich an einzelnen Punkten kleine Krystallansätze, die sich dann schnell concentrisch vergrössern, bis die ganze Masse fest geworden ist. Durch längeres kräftiges Absaugen und Auswaschen mit wenig Aether lassen sich die Krystalle von dem umgebenden dunklen Oele trennen, so dass man schliesslich eine weisse Krystallmasse, das reine Pyrethrin erhält. Dasselbe besteht, unter der Lupe betrachtet, aus langen verästelten, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Dieselben schmelzen bei 45°. — Das Pyrethrin schmeckt äusserst brennend. Die kleinste Menge desselben ruft, auf die Zunge gebracht, eine Entzündung hervor. Es löst sich sehr leicht auf in absolutem Alkohol, Aceton, Aether, Benzol, concentrirter Essigsäure, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Petroleumäther leichter in der Wärme als in der Kälte. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Pyrethrin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber, sofort in Roth übergehender Farbe. Die Lösung in concentrirter Essigsäure färbt sich auf Zusatz eines Körnchen Natriumnitrit nach einiger Zeit roth. — Die chemische Constitution des Pyrethrins soll festgestellt werden, sobald genügende Mengen reinen Materials dargestellt sind. Insbesondere würde der sichere Nachweis, dass dieses reine Pyrethrin sich wie das Präparat von Buchheim beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung analog dem Piperin in Piperidin und eine krystallisirbare Säure spalten lässt, dessen Annahme, dass wir hier ein weiteres Beispiel des interessanten Zusammenhanges zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung einer Gruppe von Verbindungen vor uns haben, bestätigen.

*Chrysanthemum (Pyrethrum)*. Ueber die *Insectenpulverpflanzen* hat Mac Owan<sup>1)</sup> interessante Daten ermittelt: Danach ist die Kenntniss der insectenvernichtenden Fähigkeit von *Pyrethrum roseum* zur Zeit der Eroberung des Kaukasus durch tscherkessische Gefangene nach Russland gelangt. Im Kaukasus wurde die in einer Höhe von 6000—8000 Fuss wild wachsende Pflanze gesammelt, getrocknet und gerieben und bald nach Russland in den Handel gebracht, und jetzt bildet die Insectenpulverproduction eine wesentliche Einnahmequelle der Provinz. In Dalmatien wird seit langer Zeit *Pyrethrum cinerariaefolium* als Insectenpulverpflanze angebaut. Im Jahre 1856 begann man in Frankreich ausgedehnte Culturen der kaukasischen Pflanze anzulegen, die hier von Duchartre *Pyrethrum Willemotti* Duch. genannt wurde. Die Pflanze verlangt gut drainirten, trockenen Boden; sie leidet sehr unter zu viel Feuchtig-

1) The Brit. and Col. Drugg. 1896, No. 24.

keit. Zur Aussaat wird der Same mit sandiger Erde gemischt, nach der Aussaat leicht gewalzt. In 30 Tagen erscheinen die jungen Pflanzen, die nach drei Monaten pikirt werden, um im zweiten Jahre zu blühen, in Frankreich häufig schon im ersten Jahre. In ähnlicher Weise cultivirt man die Pflanze auch in Kalifornien. Von den beiden Species ist *P. roseum* die bei weitem schönere. Ihre Blüten ähneln der einer Aster und sind weiss mit tief blutroth gezeichnet. *P. cinerariaefolium* bleibt weiss mit gelbem Diskus, sie ähnelt sehr den Kamillen. Die Blüten beider Arten müssen bei gutem Wetter gesammelt werden, unmittelbar nach ihrem Oeffnen, zu welcher Zeit sie das meiste Oel enthalten. Sie werden im Schatten unter Zuführung frischer Luft getrocknet. Die Pflanzen selbst werden 4 Zoll über dem Boden abgeschnitten und nach dem Trocknen pulverisirt; von dem Pulver wird den Blüten ein Drittel zugemischt. Das Pulverisiren geschieht in ziemlich roher Weise in fein eingestellten Handmühlen. Man hat versucht, das Pyrethrumpulver im Land- und Gartenbau zur Vertilgung von Insecten zu verwenden, im allgemeinen jedoch mit wenig Erfolg.

Nach Mittheilungen von Caesar und Loretz<sup>1)</sup> scheinen im Jahre 1896 die das Insectenpulver liefernden Chrysanthemumpflanzen durch ein der Phylloxera ähnliches Insect belangreiche Zerstörungen erlitten zu haben.

*Cnicus arvensis*. Mit der chemischen Untersuchung dieser in Canada sehr häufig vorkommenden, von Europa dorthin gelangten Distel beschäftigte sich H. J. Pierce<sup>2)</sup>. Die im Juli und August während der Blüthezeit gesammelten Pflanzen wurden an der Luft getrocknet. Sie enthielten dann weder Stärke noch Gerbstoff, Feuchtigkeit 6,9, Asche 11,50 %, bestehend aus Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Aluminium- und Eisenverbindungen der Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Kieselsäure. Petroläther löste aus der gepulverten Pflanze an Fett, Wachs, Kautschuck und flüchtigem Oele zusammen 1,73 %. Aether entzog dem Pulver 1,05 % seines Gewichts, absoluter Alkohol 2,31, wovon 1,05 % aus Harz und Chlorophyll, das Uebrige aus wasserlöslicher Substanz bestand, die Glykosid- und Alkaloidreactionen gab. Destillirtes Wasser löste 11,47 organischer Substanz einschliesslich 4,37 % Schleim, 2,97 % Dextrin und einer Spur Glykose. Alkalisch gemachtes Wasser entzog 3,17 Pectin und eiweissartiger Substanz und 10,68 % andere Bestandtheile. Angesäuertes Wasser entzog dem nach der Behandlung mit Alkali verbleibenden Rückstande noch 7,94 %. Salzsaureres Wasser entzog dem Pulver 5,08 Lignin; der Rückstand enthielt 39,94 Cellulose. Verlust 1,40 %. — 450 g des Pulvers wurden mit Alkohol erschöpft; der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand mit der 5fachen Menge salzsaureren Wassers behandelt und abfiltrirt. Das Filtrat wurde im

1) Geschäftsber. 1896, Sept.

2) Amer. Journ. of Pharm. Vol. 68, 1896, 529.

Scheidetrichter zunächst mit successiven Mengen von Aether, dann mit Chloroform erschöpft, worauf die Lösung alkalisch gemacht und wiederum mit Chloroform und Aether behandelt wurde. Die erhaltenen 4 Lösungen liess man abdunsten; jeder der Rückstände wurde mit einer geringen Menge warmen absoluten Alkohols behandelt, die entstandenen Lösungen wurden filtrirt und der Alkohol abdunsten gelassen. Der von der Ausschüttelung der sauren wässrigen Flüssigkeit mit Aether herrührende Rückstand war krystallinisch, der mit Chloroform erhaltene sirupartig. Beide lösten sich in Wasser und gaben die Reactionen einer organischen Säure. Der aus der wässrigen alkalischen Flüssigkeit mit Aether erhaltene Rückstand war krystallinisch und von narkotischem Geruche, der mit Chloroform erhaltene bestand aus einer dunklen, dicken, ebenfalls narkotisch riechenden Flüssigkeit. Diese Rückstände wurden in angesäuertem Wasser gelöst und gaben dann die üblichen Alkaloidreactionen. Bei näherer Untersuchung erwies sich das Alkaloid als stickstoffhaltig und flüchtig.

*Helianthus annuus*. Als Ersatz des Chinins gegen Sumpffieber bei Kindern wurde von Moncarao, wie Caesar und Loretz<sup>1)</sup> mittheilen, die Tinctur und das alkoholische Extract aus den Blüten und Blättern von *Helianthus annuus* mit gutem Erfolge angewendet. Die Tinctur wurde in Tagesdosen von 1 bis 20 g, das Extract in solchen von 1—6 g gegeben.

Ueber den *medicinischen Werth der Senecio-Arten* stellten Dalché und Heim<sup>2)</sup> eine Reihe von Betrachtungen an. *Senecio vulgaris* wird in der populären Medicin als Emolliens, Vermifugum sowie gegen Epilepsie und zur Beförderung des Speichels verwendet, *S. Jacobaea* L. bei Menstruationsstörungen, als Wundheilmittel sowie als Antidiarrhoicum, auch gegen Wassersucht und gegen Husten. *S. aureus* L. dient in Amerika als Emmenagogum, Tonicum und Stimulans, *S. maritimus* Reich als Emmenagogum. *S. canicida*, eine mexikanische Art, erregt Krämpfe und wird gegen solche angewendet. — In *S. Kaempferi*, einer mexikanischen Art, fand Shimoyama eine ungesättigte Fettsäure, Senecinsäure ( $C_5H_7O_2$ ); *S. canicida* enthält eine giftige, der Ameisensäure ähnliche, ebenfalls „Senecinsäure“ genannte Säure. Eine harzige Substanz „Senecin“ wurde in *S. Jacobaea* gefunden, dieselbe hält Murrel für das active Princip der Pflanze; in *S. hieracifolius* L. fanden Todd und Lloyd ein Harz und ein ätherisches Oel. 2 Alkaloide, das „Senecionin“ ( $C_{18}H_{25}NO_6$ ) und das „Senecin“ fanden Grandval und Lajoux in *S. vulgaris* und *S. Jacobaea*. Lutz fand, dass die Alkaloide nur in den unterirdischen Theilen der Pflanzen vorkommen, und zwar dort in der Rinde und Mark. In *S. erucifolius* und *S. paludosus* sowie in *S. cineraria* findet sich mehr Alkaloid als in den beiden vorigen Arten; *S. adonidifolius* liefert kein Alkaloid, *S. viscosus* und *S. silvaticus* nur sehr wenig. Betrachtet man die Alkaloide als Träger der Wirksamkeit, so sollte

1) Handelsber. 1896, Sept.

2) Bullet. gener. de Thér. 1896, 8. Juli.

man nur die unterirdischen Pflanzentheile verwenden, sieht man andererseits, wie von den oberirdischen Theilen Wirkungen ausgelöst werden, so kommt man zu dem Resultate, dass die Activität der Pflanzen nicht in den Alkaloiden begründet ist. — In England und Amerika stellt man einen Körper Namens „Senecin“ dar, wahrscheinlich ein Gemisch aus Alkaloid und Harz etc., ferner ein Fluidextract aus *S. Jacobaea* und eine Tinctur aus der frischen Pflanze. Aus physiologischen und klinischen Versuchen von Dalché und Heim geht hervor, dass die *Senecio*-Arten bei menstruellen Schmerzen angezeigt sind. Die Versuche wurden mit Fluidextracten aus *S. vulgaris* und *S. Jacobaea* unternommen. Bardet und Blondel theilten mit, dass die Pflanze als menstruationsbeförderndes Mittel von prompter Wirkung sei und auch als Abortivmittel sicherer als *Sabina* etc. wirke.

L. Adrian <sup>1)</sup> hat nun ermittelt, *wieviel Extract die verschiedenen Theile von Senecio vulgaris bei der Extraction mit diversen Lösungsmitteln abgeben*. Zunächst stellte er fest, dass 100 Theile der frischen Pflanzen 7 Theile Wurzeln und 93 Theile Kraut enthalten. 100 Theile frisches Kraut geben 20 Theile trockenes, 100 Theile frische Wurzeln 22 Theile trockene. Es ergaben:

100 kg frisches Kraut	äth. Extract	0,440 kg
100 „ „ „	wässer. „	5,000 „
100 „ „ „	alkohol. „	3,640 „
100 „ trockenes „	äth. „	2,200 „
100 „ „ „	wässer. „	25,000 „
100 „ „ „	alkohol. „	18,200 „
100 „ frische Wurzeln	äth. „	0,250 „
100 „ „ „	wässer. „	3,750 „
100 „ „ „	alkohol. „	3,500 „
100 „ trockene „	äth. „	1,135 „
100 „ „ „	wässer. „	17,000 „
100 „ „ „	alkohol. „	15,900 „
100 „ „ Pflanze	chloroform. „	4,000 „

Die Extractausbeute der trockenen Drogen wurde aus der aus frischen gewonnenen durch Berechnung festgestellt.

*Tagetes erecta* hat in der mexikanischen Pharmacopoe als Febrifugum, Aperiens, Laxans und Anthelminticum Aufnahme gefunden. Ein Alkaloid konnte Rodriguez <sup>2)</sup> nicht isoliren, obgleich die alkoholische Tinctur Alkaloidreactionen gab. Durch Anschütteln des wässrigen Destillats mit successiven Mengen Aether gelang es ihm aber ein ätherisches Oel von scharfem Geschmacke abzuscheiden, welches von dicker Consistenz aber leichter als Wasser war und sich an der Luft leicht oxydirte. Mit Jod gab das Oel keine Reaction. Ausserdem wurde ein goldgelber Farbstoff gefunden, und eine röthlichbraune Harzsäure, welche sich leicht mit Alkalien verbindet und in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich ist. Die gelbe Materie kann zum Färben benutzt werden, da sie durch Thonerdebeizen fixirt wird.

1) Nouv. Réméd. 1896, XII, No. 22.  
4 Juli.

2) Chem. and Drugg. 1896,

*Taraxacum officinale*. Eine chemische Untersuchung der Wurzel hat Lucius E. Sayre<sup>1)</sup> ausgeführt. Das bittere Princip, das Taraxacin ist schwer von der Extractsubstanz zu trennen. Der Farbstoff ist in der im Oktober gesammelten Wurzel weit mehr vertreten, als in der im September gesammelten. Man erhält ihn nahezu rein, indem man ihn aus dem Chloroformauszug des Extractes mittels Alkali ausschüttelt und dann aus der alkalischen Lösung mit Säure fällt. Der Farbstoff ist gegen Säuren und Alkalien sehr empfindlich. Mit den ersten giebt er eine gelbe, mit den letzten eine tief rothe Färbung. Zur Darstellung des in der Löwenzahnwurzel enthaltenen sauren Princip's mischte Verf. etwa 30 g Extract mit reinem, weissen Sand, trocknete bei 65° C. und pulverisirte. Das hygroskopische Pulver wurde in einem Extractionsapparate 10 Stunden lang mit Chloroform ausgezogen. Der Auszug war nahezu farblos. Bei der Verdampfung desselben hinterblieb eine saure, bittere, teigartige Masse, die in Wasser gelöst wurde. Verfasser dampfte dann die Lösung im Vacuum zu  $\frac{1}{3}$  ab, löste den gefärbten und nach Caramel riechenden Rückstand aufs neue in Wasser, schüttelte mit absolutem Aether, dampfte die abgezogene ätherische Flüssigkeit ab, wobei er einen nicht krystallinischen, aber scharf sauer schmeckenden Rückstand hinterliess. Zur Darstellung des Taraxacins werden etwa 120 g Fluidextract mit der gleichen Menge Wassers verdünnt, worauf man solange Bleiacetatlösung zufügt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Der Niederschlag wurde mit Wasser gemischt und das Blei durch Schwefelwasserstoff in Schwefelblei übergeführt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, und das Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft. Der Rückstand schmeckte nicht bitter, ein Beweis, dass das bittere Princip nicht durch Bleiacetat ausgefällt war. Die beim Fällen mit Bleiacetatlösung bleibende überstehende Flüssigkeit wurde ebenfalls zur Entfernung des Blei's mit überschüssigem Schwefelwasserstoff behandelt, das gebildete Schwefelblei abfiltrirt, das Filtrat verdampft, wobei eine gelbe, teigige, intensiv bitter und sauer schmeckende Masse hinterblieb. Dieselbe wurde mit Sand gemischt und 3 Tage lang bei 55° C. getrocknet, in kleine Stückchen zerstoßen und mit Chloroform ausgezogen. Der so erhaltene Auszug hinterliess beim Verdunsten eine grosse Menge nahezu farbloser Krystalle. Der sehr bittere Rückstand gab Glykosidreaction. Zur Darstellung des activen Princip's muss man eine grosse Menge Drogen verarbeiten, da dasselbe in Mengen von nur 0,05 % in der Wurzel vorhanden ist. Das in derselben vorhandene scharfe Princip kann von dem bitteren getrennt werden, indem man eine wässrige Lösung des Chloroformextractes mit absolutem Aether schüttelt, den dann abgezogenen Aether verdampfen lässt, wobei eine gelbliche, sehr scharf schmeckende Masse zurückbleibt. Derselbe ist von saurer Reaction und in nur sehr geringer Menge in der Droge enthalten.

1) Bullet. of Pharmacy 1895, Vol. IX, No. 9, 402.

*Vernonia anthelmintica* (L.) Willd. Die Achaenien dieser in ganz Indien vorkommenden Pflanze sind ein beliebtes Mittel gegen Eingeweidewürmer. Man macht aus den zerstoßenen Früchten mit Honig eine Latwerge und nimmt ungefähr 6 g in zwei Portionen in einem Zeitraume von einigen Stunden, worauf man ein Abführmittel folgen lässt. Die Früchte sind schwarz, längsstreifig, oben mit Resten des Pappus, bis 6 mm lang, 1 bis 1,5 mm breit. Nach Dymock (Pharmacographia Indica II, S. 242) sollen die Samen ein Alkaloid enthalten. Da nach jetzigen Kenntnissen das Vorkommen eines Alkaloids in der Familie der Compositen als mindestens zweifelhaft bezeichnet werden muss, so erschien es Gehe u. Co.<sup>1)</sup> wünschenswerth, diese Angabe zu controlliren. Die Untersuchung einer ziemlichen Menge der Droge ergab nicht die Spur eines Alkaloides. Es wurden 17,3 % eines flüssigen, bräunlich grünen, bitterlich schmeckenden Oeles und eine kleine Menge eines ebenfalls bitter schmeckenden grünbraunen Harzes gefunden.

## Connaraceae.

Ein neues Bandwurmmittel aus Guinea, *Seribélé*, haben C. Heckel und F. Schlagdenhauffen<sup>2)</sup> beschrieben. Es handelt sich um die Samen und die Wurzelrinde von *Connarus africanus* Lam. Die Samen sind 1 Zoll lang und haben einen Durchmesser von  $\frac{1}{3}$  Zoll und sind etwa zu  $\frac{1}{3}$  ihrer Länge von einem rothen fleischigen Arillus umgeben. Die rothe Farbe der Samen hat zu der Benennung *Seribélé* geführt, was rothes Medikament bedeutet. In Conacry und dem grössten Theile von französisch Guinea werden diese Samen benutzt, in Mramaga ist die Wurzelrinde im Gebrauche. Von französischen Aerzten sind die Samen in Abkochung oder Maceration von 25,0—60,0 mit gutem Erfolge zur Abtreibung von Bandwürmern mit dem Kopfe angewandt worden. Weder in den Samen noch in der Wurzelrinde konnten Heckel und Schlagdenhauffen einen eigenthümlichen Pflanzenstoff constatiren. Die Samen enthalten etwa 5 % Tannin, das sich mit Eisenchlorid tiefblau färbt, ein neutrales Fett und einen diesem sehr zähe anhaftenden orangerothern, wahrscheinlich aus einem rothen und gelben Pigmente zusammengesetzten Farbstoff, auch krystallinische Fettsäuren (zu  $\frac{3}{4}$  aus Stearinsäure und zu  $\frac{1}{4}$  aus Palmitinsäure bestehend). Die Wurzelrinde enthält die analogen Bestandtheile, doch fehlen die Fettsäuren. Die Familie der Connaraceen scheint durchgängig viel Tannin zu enthalten. Dies gilt auch von der Art, welche die Familie in Europa repräsentirt, nämlich von *Cneorum tricoccum* L., dem kleinen Oelbaum, einem in Spanien und Languedoc einheimischen Strauche, dessen Blätter und Beeren, *Folia et Baccae Olivellae*, als drastisches Purgans und Diureticum gegen Wassersuchten benutzt werden. Einzelne Connaraceen, wie *Eurycoma longifolia* in Malakka und *Cneorum*

1) Handelsber 1896, Sept.

2) Répert. de Pharm. 1896, No. 5.

pulverulentum auf den kanarischen Inseln, sind Volksmittel gegen Wechselfieber.

#### Convolvulaceae.

*Ipomoea Purga* Einem Consularbericht von H. Dering<sup>1)</sup> entnehmen wir folgendes: Die Pflanze liefert die erste Ernte nach 3 Jahren und alsdann alle 3 Jahre eine neue Ernte. Von einem Acker Landes wurden im letzten Jahre in Indien 1000 Pfund Knollen gewonnen. Der Trockenprocess ist ein ziemlich schwieriger, da ca. 70 % Feuchtigkeit zur Verdunstung gebracht werden müssen, und es häufig vorkommt, dass die Knollen beim Trocknen an der Sonne schimmelig oder faulig werden. Um diesen Verlusten vorzubeugen, schneidet man die Knollen bisweilen in Stücke oder Scheiben, indessen erzielt die so zubereitete Droge niedrigere Preise, als die ganze Knolle. Vielfach wird die Wurzel auch in Trockenapparaten getrocknet, wobei aber eine zu hohe Temperatur vermieden werden muss, da diese die Droge zum Theil zerstört. Die Indianer in Mexiko präpariren die Droge in der Weise, dass sie die aufgefundenen Wurzeln reinigen und in einem Netze über einem fortwährend in Brand gehaltenen Feuer aufhängen. Infolgedessen nehmen die Wurzeln einen rauchigen Geruch an, der von den Händlern als Kennzeichen guter Waare angesehen wird. Es wäre wünschenswerth, dass die Methode auch bei der Cultur der Jalape im Grossen Verwendung fände, zumal die dazu gehörigen Einrichtungen mit Leichtigkeit herstellbar sind.

Bekanntlich schien seit einigen Jahren der Ertrag der *Jalapen-cultur* in Dodabetta in den Nilgiries erheblich abzunehmen. Während in früheren Zeiten der Harzreichtum der Knollen ein sehr bedeutender war, so dass 16—18 % Harz bei verschiedenen Analysen constatirt wurden, sank der Harzgehalt auf 12,9 % und die Knollen waren gleichzeitig kleiner und missfarbig. Die Annahme, dass dies die Folge von Erschöpfung des Bodens sei, hat sich als richtig herausgestellt, und das Verpflanzen in frisch gedüngtes Erdreich führte in wenigen Monaten zu einem Steigen des Harzgehaltes auf 15,9 %. Es stellte sich dabei auch heraus, dass Knollen von Pflanzen, die in der Nähe eines Misthaufens gewachsen waren, einen Harzgehalt von 22 % erreichten, wohl der höchste Gehalt, der überhaupt jemals beobachtet wurde. Neuerdings hat David Hooper<sup>2)</sup> nun Versuche über den Einfluss von Phosphaten und Superphosphaten angestellt, wozu die Erfahrungen, die man bei anderen Culturen gemacht hat, aufforderten, zumal da der Boden der Nilghiris Mangel an Kalk und Phosphorsäure hat. Das Resultat war eine ausserordentlich starke Vermehrung des Volumens und Gewichtes der Knollen. Während bei vergleichenden Versuchen die Knollen frisch 32 und trocken 7,62 g wogen, stieg das Gewicht bei der Düngung mit Phosphat auf 85

1) Pharm. Journ. 4. Ser. 1896, No. 1374.  
1896, No. 1359. 21.

2) Pharm. Journ. Transact.

bezw. 22,4 und bei Düngung mit Superphosphat auf 228 bezw. 54,20 g. Gleichzeitig fand auch eine Steigerung des Harzgehaltes statt, der 10,9 % bei den ungedüngten, 11,97 bei den mit Phosphat und 13,73 % bei den mit Superphosphat gedüngten Pflanzen ergab. Der Aschengehalt war bei den gedüngten Pflanzen etwas geringer, der Wassergehalt kaum verändert.

Die Samen von *Pharbitis Nil L.*, einer in Indien officinellen Convolvulacee, aus denen Präparate dargestellt werden, welche die Jalape ersetzen sollen, wurden neuerdings von N. Kromer<sup>1)</sup> untersucht. Das fette Oel der Samen besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure, Essigsäure und Stearinsäure von Schmp. 54° C., ausserdem ist in ihnen eine kleine Quantität Lecithin enthalten. — Die Samen enthalten einen eisengrünenden Gerbstoff von der elementaren Zusammensetzung  $C_{17}H_{22}O_{10}$ , welcher eine gelbgefärbte Bleiverbindung mit 50,33 % Blei liefert. Ferner ist in ihnen ein Kohlehydrat, welches zur Gruppe der Saccharosen gehört, vorhanden. Letzteres lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab und gab für  $(\alpha)_D$  den Werth +109,53°. Für das Kohlehydrat schlägt Kromer den Namen „Pharbitose“ vor. Das Harzglykosid ist in Wasser unlöslich, stickstofffrei, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab und besitzt mit dem Convolvulin gleiche procentische Zusammensetzung der Elementarbestandtheile, ist mit ihm aber nicht identisch. Alkalihydrate zerlegen das Glykosid in eine mit der Convolvulinsäure isomere Glykoidsäure, eine Tetroxydecylsäure und in mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren, vermuthlich Methyläthyl-essigsäure und Tiglinsäure. Die Glykoidsäure ist in Aether unlöslich und zerfällt durch Mineralsäuren in ein Kohlehydrat (+ Glykose) und eine Fettsäure vom Schmp. 68,5°, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit der Convolvulinsäure isomer ist.

#### Cruciferae.

*Brassica.* Ueber eine, auch an dieser Stelle erwähnenswerthe Verfälschung von Rübsamen mit künstlich gefärbten Samen von *Brassica juncea* und einer anderen, in Frankreich als „la sanve“ (Ackersenf) bezeichneten Senfart aus Russland berichtet Pajot<sup>2)</sup>. Die Verfälschung verringert nicht allein die Ausbeute an Oel um ca. 10—15 %, sondern hat auch das Bedenkliche, dass die Oelkuchen, welche in Berührung mit Wasser ein scharfes Senföhl liefern, nicht als Viehfutter verwendet werden können. Die Verfälschung ist übrigens schon durch den Geruch erkennbar. Ueber den zur Färbung benutzten Farbstoff hat Pajot Genaueres nicht ermittelt.

*Cheiranthus Cheiri* besitzt nach Schlagdenhauffen und Reeb<sup>3)</sup> einen charakteristischen Bitterstoff. Der alkoholische

1) Arch. d. Pharm. 1896, Heft 6. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 434. 3) Journ. d. Pharm. v. Elsass-Lothr. 1896, No. 7.



Auszug der Blätter und Zweige giebt mit Wasser behandelt eine gelbbraune Flüssigkeit von glykosidischer Natur. Die physiologischen Versuche, welche mit dem Auszuge angestellt wurden, ergaben, dass derselbe ein Herzgift enthält. Eine nähere Untersuchung der Pflanze wird von den Verfassern in Aussicht gestellt.

*Raphanus niger*. In dem *Rettig* hat Henri Moreigne<sup>1)</sup> einen bei der Destillation mit dem ätherischen Rettigöl in das Destillat übergehenden und in diesem in Form fester, weisser Körper sich ausscheidenden Stoff gefunden, der nach den Resultaten der Analyse als ein neuer zu bezeichnen sein dürfte. Er bildet leichte, perlmutterartig glänzende, geruchlose Krystalle, die sich nicht in Wasser, dagegen in Chloroform, Aether, Petroläther und Benzin, reichlich in absolutem, weniger in 90gradigem Alkohol, und in dem ätherischen Rettigöl lösen. In Alkalien und Säuren ist er bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich. Er schmilzt bei 62° und wird bei 61,2° fest; über 300° beginnt er sich zu zersetzen. Er enthält weder Stickstoff noch Schwefel, hat ein Molekulargewicht von 470 und entspricht der Formel  $C_{29}H_{58}O_4$ . Der neue Körper gehört anscheinend zu den Laktonen, da er in wenig verdünnter Natronlauge sich löst, beim Erkalten eine gallertartige Masse bildet, aus der bei Behandlung mit Säuren der ursprüngliche Körper sich regenerirt und da er, mit Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden gekocht in Gegenwart von Spuren Zinnchlorür ein bei 122° schmelzendes Acetylderivat liefert. Moreigne schlägt dafür den Namen Raphanol vor. Auch andere Cruciferen enthalten Raphanol, das bisher in Radieschen, Steckrüben, gewöhnlichen Rüben, Brunnenkresse, Löffelkraut und Levkoyen nachgewiesen wurde. Ueberall ist Raphanol nur in sehr geringen Mengen vorhanden; 200 kg Rettigwurzel liefern nur 5 g davon. Auch das gelbröthliche, scharfe, eigenthümlich, aber von Senföl verschieden riechende ätherische Rettigöl, dem stets kleine Mengen Raphanol beigemengt sind, ist nur in sehr geringer Menge vorhanden. Dieses wird bei 0° dick, ohne einen festen Körper abzusetzen, ist schwefelhaltig, enthält aber keinen Stickstoff, verbindet sich nicht mit Ammoniak in alkoholischer Lösung und destillirt bei gewöhnlichem Druck bei etwa 300° unter Zersetzung.

*Sinapis*. Beiträge zur *Chemie des schwarzen und weissen Senfs* lieferte J. Gadamer<sup>2)</sup>. Myronsaures Kalium — Sinigrin stellte Gadamer aus holländischem Senf dar und erhielt 1,3 % (Wiel hatte nur 0,6 % erhalten). Er reinigte es und erhielt schliesslich glänzende, derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach links drehen und nach dem Trocknen bei 100° die Formel  $C_{10}H_{18}NKS_2O_{10}$  zeigten. Wasser wurde bei 100° nicht abgegeben, wohl aber verlor die Verbindung ein Molekül  $H_2O$  nach 20 stündigem

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896 T. IV, 10.  
1896, No. 80.

2) Apoth.-Ztg.

Trocknen im Vacuum bei 98,5°. Dieses myronsaure Kalium spaltet sich bei der Einwirkung von Myrosin in Senföl (Schwefelcyanallyl), Kaliumbisulfat und Zucker. Durch Silbernitrat wird das myronsaure Kalium in verschiedener Art gespalten, je nachdem mehr oder weniger Moleküle auf einander einwirken. Durch Baryumhydrat tritt ebenfalls Spaltung ein und zwar in Senföl und Zucker, wenn das Sinigrin im Ueberschuss ist oder es bildet sich, wenn Baryumhydrat im Ueberschuss ist, myronsaures Baryum und Kalihydrat. — Sinalbin, ein Glykosid von der Formel  $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$ , schmilzt in lufttrocknem Zustande bei 83—84°, enthält 5 Mol. Wasser und ist in Wasser leicht, schwer in Alkohol löslich. Bei 100° gibt es alles Wasser ab und zeigt dann die Formel  $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$ . Mit Hg bildet das Sinalbin das Merkurisalz einer zweibasischen Säure. — Das Sinapin ist als Ester des Cholins und der Sinapinsäure zu betrachten und konnte als freie Base bisher nicht erhalten werden, sondern nur als Bisulfat. Dieses bildet schwach gelbliche Krystalle mit 2 Mol. Wasser, welche bei 126,5 bis 127,5° schmelzen und bei 186—188° ihr Wasser vollständig verlieren. In Wasser ist das Bisulfat leicht, in Alkohol schwer löslich. Weiter hat Gadamer das Sulfat, Bromid und Jodid des Sinapins darstellen können. — Sinapinsäure von der Formel  $C_{11}H_{12}O_5$  ist ein Spaltungsproduct des Sinapins und bildet gelblich weisse Krystallnadeln, welche bei 191—192° schmelzen und beim Schmelzen mit Kalihydrat Pyrogallol geben. Bisher hat man die Sinapinsäure als Butylengallussäure betrachtet. Nach näheren Untersuchungen von Gadamer ist dies ein Irrthum. Die wahre Constitution des Körpers ist vorläufig noch nicht festgestellt worden.

Einige Bemerkungen über das *officinelle Senfmehl* macht P. Carles <sup>1)</sup>. Auf die Bereitung desselben verwendet man nicht die nötige Sorgfalt. Betrachtet man die gewöhnliche Handelswaare, so lassen sich drei Theile unterscheiden, eine tadellose, aus regelrecht zermahlenen oder zerstoßenen Samen bestehende Masse, die sich in der Minute mit Wasser füllt, ein zweiter Theil, bestehend aus kleinen, jedoch unversehrten, noch ganzen Samen, und ein dritter, in dem die in zwei oder drei Stücke zerstoßenen Samen mit den Samenschalen ein Gemenge bilden. Ein Senfmehl, das nur ein Drittel wirkliches Pulver enthält, hat auch nur ein Drittel der pharmakodynamischen Wirkung, die man der Droge zuschreibt. Macerirt man beispielsweise ein ganzes Senfkorn mit kaltem oder warmem Wasser, so findet selbst nach längerer Zeit keine Entwicklung äth. Oeles statt, denn da das Myrosin und das Calciummyronat sich in getrennten Zellen befinden, so müssen eben, damit eine Aufeinanderwirkung statthaben kann, die Samen unbedingt zerkleinert sein. Die Vorschrift des Codex francais, wonach die bei 40° getrocknete Droge so zerkleinert werden soll, dass sie durch ein Sieb No. 25 geht, giebt keine Gewähr für ein

1) L'Union pharm. 1896. 245.

gleichförmiges Pulver, einerlei auf welche Weise die Zerkleinerung statt hatte. Die gepulverte Droge soll in einem solch feinen Zustand sein, dass sie zwanglos, durch einfaches Schütteln des Siebes, durch das Sieb No. 30 geht.

Die Prüfung von Senfmehl und Leinmehl auf Rübsamen, welche in Form gepulverter Presskuchen demselben oft beige-mischt werden, geschieht nach A. Jaworowski<sup>1)</sup> sehr bequem auf folgende Weise. Eine Mischung aus 10 g Kochsalz, 20 cc destillirtem Wasser und 0,3 g verdünnter Salzsäure wird bis ca. 70° C. erwärmt, dann werden 2—3 g des zu prüfenden Pulvers zugesetzt und die Flüssigkeit bis zum Sieden erwärmt, worauf man dieselbe abkühlen lässt, filtrirt, das Filtrat zum Zwecke der Befreiung von freier Salzsäure mit Natriumcarbonat versetzt und die erhaltene Lösung in zwei Reagensgläser gießt. In das eine derselben werden 2—3 Tropfen einer 1 %igen Gmelinsalzlösung gebracht und nach 30 Sekunden wird die Farbe der beiden Flüssigkeiten mit einander verglichen. In zweifelhaften Fällen soll man die Flüssigkeitsschicht von Oben nach Unten beobachten. Die Farbe der Flüssigkeit, welche man nach Kochen derselben mit reiner Leinsaat erhält, bleibt auch nach Zusatz von Natriumbicarbonat farblos und verändert sich nicht nach Zusatz von rothem Blutlaugensalz. Das Decoct aus Senfsamen nimmt durch NaHCO<sub>3</sub> eine gelbe Farbe an, welche nach Zusatz von Gmelinsalz sich nicht verändert, wenigstens nicht in der ersten ½—1 Minute. Wenn die zu prüfende Probe 5—10 % Rüb- oder Rapsamen enthielt, so färbt sich die Flüssigkeit nach Zusatz von NaHCO<sub>3</sub> gelb, durch Gmelinsalz aber nimmt sie eine bräunliche, röthliche oder violette Farbe an. Die maximale Färbung tritt 20—30 Sekunden nach Zusatz des rothen Blutlaugensalzes ein.

#### Cucurbitaceae.

*Cucurbita Pepo*. Das schon von Arnaud sowie Courchet erwähnte Vorkommen von Carotin in Kürbissen hat Schrötter von Kristelli<sup>2)</sup> bestätigt gefunden. Während das Mesocarp nur leicht orangegelb gefärbt ist, zeigt das Pericarp, besonders in seiner äusseren, ca. 1 mm breiten Schicht eine schön orangegelbe Färbung. Allgemeine Untersuchungen liessen darauf schliessen, dass die fragliche Färbung auf einen lipochromartigen, speciell einen Lipoxanthin-Farbstoff zurückzuführen sei. Bei seiner Darstellung betrug die Ausbeute aus 20 g Pericarp 0,04 unreiner Farb-Substanz, also etwa 0,2 % Farbstoff, der unzweifelhaft die charakteristischen Carotinreactionen gab. — Constatirt ist in der letzten Zeit Carotin in den Früchten von *Lycopersicum esculentum*, *Pyrus aucuparia*, *Magnolia*, *Citrus*, *Capsicum annum*, *Solanum*, *Saracha*, *Lycium*, in den gelben Stellen der Blüten von *Liriodendron tulipifera*.

1) Pharm. Ztschr. f. Russl. 1896, No. 22.  
zoolog.-botan. Gesellsch. 1895, 298.

2) Verh. d. K. K.

## Cupressineae.

Ueber *australischen Sandarak* berichtet J. H. Maider <sup>1)</sup> in einer grösseren Arbeit. Der Sandarak des Handels ist das Product von *Callitris quadrivalvis* (Nordafrika). Nach Gabler benutzen die Araber das Harz gegen Diarrhoe und Hämorrhoiden. Die Chinesen benutzen die Art *C. Sinensis* als stimulierendes Mittel bei Krebs, als Desodorisationsmittel, als Kleiderschutz gegen die Angriffe von Insekten. Der Sandarak schwitzt gewöhnlich von selbst aus, doch reizt man in Nordafrika die Bäume durch Einschnitte in den Stamm, besonders nahe am Boden. Werden die australischen Cypressenkiefen angeschnitten, so quillt das Harz beinahe farblos und transparent aus. Diese Transparenz behält es beträchtlich lange. Es hat grosses Brechungsvermögen und gleicht im Geschmack wie in Geruch und äusserem Aussehen feinem Colophonium. Alte Proben sehen oberflächlich mehlig aus. Die Oberfläche der Tropfen scheint mehr oder weniger mit Pulver bedeckt, was aber nicht, wie Herlant annimmt, der Reibung der Fragmente untereinander, sondern, wie Wiesner nachwies, einer ungleichen Zusammenziehung während des Trocknens zuzuschreiben ist, wodurch eine Menge von Spalten entsteht, welche, wie dies auch bei den Copalarten der Fall ist, kleine Ecken bilden, die sich allmählich von der Masse abtrennen und das Pulver bilden. — Australischer Sandarak brennt rasch und wird in der Gegend von Snowy River oft mit Fett zur Kerzenfabrikation gemengt. Die Callitrisharze erweichen langsam, schmelzen jedoch in siedendem Wasser nicht, ähnlich verhält sich käuflicher Sandarak. In Australien giebt es 12 Arten: *Callitris Roci*, *C. Drummondii*, *C. actinostrobis* und *C. acuminata* finden sich in Westaustralien, *C. oblonga* nur auf Tasmanien. Auf Neusüdwaies finden sich: *C. Macleayana*, *C. Parlatorei*, *C. verrucosa*, *C. columellaris*, *C. Muellieri*, *C. cupressiformis* und *C. calcarata* (Frenela Endlicheri). Auf die botanischen Details ist in dem Bericht der Chem. Revue nicht näher eingegangen. *C. verrucosa* und *C. calcarata* liefern käuflichen, die anderen ausgezeichneten Sandarak. Eine Probe von *C. verrucosa* R. Zer. (*Frenela robusta* A. Cann.) stammendes Harz hat ein helles Aussehen, ist viel leichter als gewöhnlicher Sandarak, ist äusserlich sehr mehlig, wird von Wasser nicht angegriffen, ist in Alkohol beinahe ganz löslich unter Zurücklassung einer geringen, harzähnlichen Substanz. Petroleumspirit löst 5 % eines vollkommen farblosen, durchscheinenden Harzes. Der Katalog der Victoriaausstellung 1886 beschreibt den Sandarak von *C. verrucosa* als transparent, farblos oder bleichgelb, zerbrechlich und zerreiblich, bei mässiger Temperatur schmelzend, mit grosser, rauchender Flamme brennend, in Alkohol und ätherischen Oelen sehr leicht, in Aether beinahe ganz löslich. Terpentin bleibt bei gewöhnlicher Temperatur unwirksam, ebenso trocknende Oele,

1) Chem. Revue III, 1896, No. 50.

doch kann man eine Verbindung mit diesen Lösungsmitteln herstellen, wenn man das Harz vorher schmilzt. Eine andere Probe von Neusüdwaies hat dunkle Ambrafarbe und ähnliches Aussehen. Sie löst sich beinahe ganz in Alkohol, giebt eine gelbe Flüssigkeit und hinterlässt  $2\frac{1}{2}$  % unlöslichen Rückstand. Petrolsprit entfernt 22,8 % eines durchsichtigen Harzes. — J. Morel erwähnt im Hinblick auf die Pariser Ausstellung von 1867 das „Pine Gum“, von der südaustralischen *Callitris Preissii* Miq. abstammend. Das Product ähnelt dem Sandarak, doch sind die im Handel vorkommenden Tropfen dicker und länger; auch hier erscheint, aus gleichem Grunde wie bei dem Sandarak, die Oberfläche weiss bestäubt. Der Geruch ist angenehm und balsamisch, der Geschmack bitter. — Das Harz von *Callitris columellaris* F. V. M. (*Frenela robusta* A. Curin., Var. *microcarpa* Benth.) löst sich fast ganz in Alkohol, lässt hierbei 4,6 % Rückstand, indess Petrolsprit 35,8 % eines farblosen, transparenten Harzes löst. Es wäre interessant zu ermitteln, ob sich die Löslichkeit in Petrolsprit mit zunehmendem Alter des australischen Sandaraks steigert. Eine gewöhnliche Probe käuflichen Sandaraks gab an Petrolsprit nur 8,9 % ab. Harz von *Callitris cupressiformis* wird allmählich ambrafarben, ohne dass sein Glanz sich änderte. Harz von *Callitris calcarata* giebt vortrefflichen Sandarak, der sich in Alkohol schwach gelb und höchst klar bis auf 1,3 % Rückstand löst, indess Petrolsprit 22,1 % löst. — R. J. Clark konstatierte auf Grund eingesandter Proben, dass Mogadore-Sandarak viel reiner und feiner ist, als australischer, der erst, ehe er auf den Londoner Markt komme, einem Wasch-, Sieb- und Sortirproeess unterworfen werden sollte. Eine Probe hatte die Neigung, aus Alkohol zu krystallisiren, ein bei der Firniss- und Lackfabrikation sehr unangenehmer Umstand. Wie Clark vorschlägt, kann man den mehligten Staub auf den Harztropfen durch schwache Pottaschelösung entfernen, so dass dieselben frisch aussehen. Die Lösung, die man erhält, können Seifenfabrikanten benutzen. Behandlung mit starkem Weingeist bewirkt dasselbe.

Das Sandarakharz haben A. Tschirch und A. Balzer <sup>1)</sup> untersucht und darin gefunden: 85 % Sandaracolsäure (als Kaliumsalz aus der verdünnten alkalischen Lösung durch Zusatz von Stücken KOH abscheidbar), 10 % Callitrolsäure (bleibt bei der Abscheidung des Kalisalz der Sandaracolsäure als Kalisalz in Lösung) 0,56 % Wasser, 0,10 % Asche, 1,50 % Unreinigkeiten und 2,84 % Verlust. Von der Sandaracolsäure,  $C_{43}H_{61}O_5(OH)OOCH_3(COOH)$  wurden erhalten das Acetylderivat, das Benzoylderivat, Sandaracolsilber und Sandaracolkupfer. Die Zinkstaubdestillation liefert neben phenol- und kresolartigen Bestandtheilen hauptsächlich aromatische Kohlenwasserstoffe, von denen Benzol und Toluol isolirt wurden. Schmelzendes Kali wirkt sehr schwer oder garnicht ein. Conc. Salpetersäure bildet aus der Säure

1) Arch. d. Pharm. Bd. 234, 1896. Heft 4.

Pikrin- und Oxalsäure, verdünnte Salpetersäure nur Pikrinsäure. Gleichzeitig wird die Säure oxydirt. Conc. Salpetersäure sulfurirt die Substanz. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch resultirt ein in seinen Löslichkeitsverhältnissen ganz anderes Product. Durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure wurde eine Oxymethylgruppe nachgewiesen. — Von der Callitriolsäure,  $C_{45}H_{84}O_8$  wurde dargestellt das Acetylderivat und das Kupfersalz. — Die trockene Destillation des Harzes lieferte Essigsäure und wahrscheinlich Bernsteinsäure, sowie einen geringen Antheil einer nach Kampher riechenden Substanz. Der Bitterstoff konnte als gelbes Pulver erhalten werden, jedoch nicht ganz rein. Das ätherische Oel, welches zu ca. 0,5 % im Harz enthalten ist, wurde nicht weiter untersucht.

*Juniperus communis*. Ueber die *alkoholische Gährung der Wachholderbeeren* hat G. Kassner<sup>1)</sup> in einer steueramtlichen Angelegenheit Versuche angestellt und gefunden, dass durch blosses Stehenlassen zerstampfter und mit Wasser vermischter Wachholderbeeren bei gewöhnlicher Temperatur in der Zeit von 1—3 Tagen Alkohol in nachweisbarer Menge nicht gebildet wird. Bei längerem Stehen, bis deutliche Anzeichen der Gährung bemerkbar wurden, konnte Verf. allerdings den Alkohol mit chemischen Mitteln nachweisen, aber eine quantitative Bestimmung war wegen seiner geringen Menge nicht möglich. Indessen unterliegt es keinem Zweifel, dass bei noch längerem Stehen der Mischung ein dem vorhandenen Zuckergehalte der Beeren entsprechender Betrag an Alkohol gewonnen werden kann, ohne dass dazu der künstliche Zusatz eines Gärmittels (Hefe) erforderlich ist. Obige Versuche aber zeigen, dass die an den Wachholderfrüchten sitzenden Hefezellen verhältnissmässig träge wirken, gegenüber den an anderen süssen Früchten befindlichen, und dass die Vermuthung gerechtfertigt ist, die Ursache der trägeren Wirkung sei der Gehalt der Beeren an aromatischen bez. ätherischen Oelen und Harzen, welche als antiseptisch wirkende Stoffe bekannt, diese Wirkung auch den Sprossspitzen gegenüber in gewisser Weise äussern werden.

Ueber die *verschiedenen Cedernhölzer* hat Hart<sup>2)</sup> eine Studie veröffentlicht. Der Name Ceder wird danach nicht weniger als elf verschiedenen Bäumen gegeben. Die Bleistiftceder, aus der man in Nordamerika das Cedar Oil destillirt, ist genau genommen *Juniperus virginiana*, doch wird *Juniperus bermudiana* ganz in derselben Weise verwendet, und das Holz der beiden Arten ist praktisch von einander nicht zu unterscheiden. Der älteste Cedernbaum ist selbstverständlich die Ceder des Libanon, *Cedrus Libani* Basrel, die aber, wie ihre beiden Varietäten, die afrikanische Ceder, *Cedrus atlantica* Monetti, und die indische Ceder oder Deodar, *Cedrus Deodara* Land., zur Gewinnung von Cedernöl nicht benutzt werden. Andere als Cedern bekannte Bäume sind

1) Apoth.-Ztg. 1896, 584.

2) Pharm. Journ. Transact. 1896. 179.

die westindische weisse Ceder, *Tecoma leucoxyton* Mart.; die amerikanische rothe Ceder, *Thuja occidentalis* L.; die kalifornische weisse Ceder, *Libocedrus decurrens* Torr.; die Ceder von Neuseeland, *Libocedrus Bidwillii* Hook.; die australische rothe Ceder, *Cedrela Toona* Roxb., und die westindische Ceder, *Cedrela odorata* L. Letzteres ist das Holz, aus dem Cigarrenkisten gemacht werden. Man gebraucht es aber in Ostindien vielfach zu Tischlerarbeiten, weil es nicht von Insekten angegriffen wird. Wahrscheinlich würde sich daher auch das ätherische Oel von *Cedrela*, wovon Schimmel 3 % aus dem Holze erhielt, zur Abwehr von Insekten mit Nutzen gebrauchen lassen. Die Abfälle bei der Fabrikation von Cigarrenkisten würden ein billiges Material dazu liefern. Das Oel von *Cedrela odorata* hat ein specifisches Gewicht von 0,915 und siedet zwischen 265° und 270°.

## Cupuliferae.

*Fagus*. Ueber *Buchöl* in den Vereinigten Staaten hat Ch. H. La Wall<sup>1)</sup> Untersuchungen angestellt. In Nordamerika wird unsere *Fagus silvatica* durch *Fagus atropunicea* Marsh. (*F. ferruginea* Aiton) vertreten. Man unterscheidet zwei Varietäten, in denen Michaux zwei verschiedene Species sehen will, die auch das Volk nach der Farbe des Holzes als Weiss- und Rothbuche unterscheidet. In den mittleren, westlichen und südlichen Staaten der Union kommt die Rothbuche nicht oder nur ausnahmsweise vor. Am häufigsten ist die Weissbuche in New Jersey und Pennsylvania, und in Ohio und einigen Theilen von Kentucky, wo Eichen rar sind, ersetzt sie diese in der Lederindustrie. Eigentliche Weissbuchenwälder giebt es nicht, der Baum kommt nur einzeln in den Waldungen vor. Die Rothbuche beschränkt sich fast ausschliesslich auf den nordöstlichen Theil der Vereinigten Staaten. In Maine, New Hampshire und Vermont bildet sie ganze Wälder. Sie ist ebenso dick als die Weissbuche, aber nicht so hoch, die Blätter sind etwas breiter, dicker und länger gestielt als bei der Rothbuche, die Früchte nur halb so gross. Von der in Sullivan County in Pennsylvania wachsenden Weissbuche wogen die auserlesenen gesunden Nüsse durchschnittlich 0,33 g; davon kamen auf die Schalen 36,52, auf die Kerne 63,48 %. Diese geben 6,01 Wasser, 3,27 Asche, 25,13 Albuminoide (4,02 N nach Kjeldahl's Methode) und 3,5 % Stärke; reducirender Zucker konnte nicht nachgewiesen werden. Buchöl ist zu 52,84 % in den Kernen vorhanden, entsprechend 30,65 % in den ungeschälten Nüssen. Das kalt gepresste Oel zeigt keine erheblichen Abweichungen von dem europäischen Buchöl; das specifische Gewicht betrug 0,9216, die Verseifungszahl war 195,02. Es gehört zu den halb trocknenden Oelen.

*Quercus*. H. Trimble<sup>2)</sup> hat die Früchte der nordamerikanischen Kastanieneiche, *Quercus prinus* L., auf ihren Tannin-

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896. 11.

2) ebenda 601.

gehalt untersucht. Reich daran sind die Fruchthüllen (Cupulae), und zwar zur Zeit der Fruchtreife, wo sie 18,2—19,0 Eichen-gerbsäure enthalten; nach dem Abfallen der Eicheln nimmt das Tannin ab (bis 13,37 %); weniger reich sind das Pericarp (15,96) und die Kotyledonen, bei Weitem am reichsten die Testa, in welcher der Gehalt zwischen 42,10 und 48,09 % schwankt. Jedenfalls sind die Schaaen zu dünn, um zur Tanninbereitung ausgiebiges Material zu liefern. Anders steht es mit den Cupulae, die weit mehr Gerbsäure als die anderen amerikanischen Eichenarten enthalten; Trimble fand in *Quercus alba* L. 11,75; *Quercus macrocarpos* Mich. 10,37; *Quercus rubra* L. (Ende August) 5,27; *Quercus rubra* L. (Anfang October) 4,55; *Quercus velutina* Lam. 7,77; *Quercus coccinea* Wang. 12,66; *Quercus digitata* March. 5,98.

E. Aweng <sup>1)</sup> verwendet zur *Bestimmung des Gerbstoffes der Eichenrinde* die „Tannoforme“ genannten Condensationsproducte des Formaldehyds mit Gerbstoffen. Verf. hatte zunächst Gerbstoff aus Eichenrinde nach einem von Loewe angegebenen Verfahren hergestellt und diesen folgenden Versuchen unterzogen: Lösungen von 25 % bis 1 % wurden auf dem Wasserbade erhitzt, mit Formaldehydlösung (40 %) und Salzsäure versetzt und sofort oder nach weiterem Erhitzen mit Wasser verdünnt, worauf der auf gewogenem Filter gesammelte Niederschlag abfiltrirt, sorgfältig gewaschen, bei 50—60° getrocknet und gewogen wird. Bei 5 Minuten langem Erhitzen waren die Resultate am günstigsten, sie betrugen hier 58—65 % des Gewichts des angewendeten Gerbstoffes. Da Tannoform in Formalin löslich ist, ist ein Ueberschuss von Formaldehydlösung zu vermeiden, dagegen ist an Salzsäure ein ziemlich starker Ueberschuss nötig. Bei einer anderen Probe von Gerbstoff, aus einer zweiten Eichenrinde dargestellt, schwankten die Ausbeuten an Tannoform zwischen 45 und 50 % des angewendeten Gerbstoffes. Verf. nimmt an, dass der Gerbstoff der Eichenrinde ein Gemisch von wechselnden Mengen zweier oder mehrerer Körper ist, von denen nur der eine Tannoform bildet. Zu Gerbstoffbestimmungen in Gerbmaterien scheint sich das Tannoform nicht zu eignen.

#### Cycadaceae.

*Macrozamia*. Lauterer <sup>2)</sup> machte die Mittheilung, dass die Makrozamianüsse giftig seien und eine Krankheit des Viehes hervorbringen. Die Samen können zwar nach dem Kochen genossen werden, in frischem Zustande rufen sie jedoch Vergiftungsercheinungen typischer Natur hervor. Die von anderer Seite ausgesprochene Meinung, dass das wirksame Princip im Gummi der Samen zu suchen sei, widerlegt Lauterer; das von ihm untersuchte Gummi war durchaus indifferent. Auch giftige Alkaloide oder Glykoside konnten nicht ermittelt werden, dagegen gelang

1) Journ. f. Pharm. f. Elsass-Lothr. 1896, Aug. and Drug. XLVIII, 1896, 822.

2) The Chem.



es durch Zerreiben der Samen mit Wasser und Erschöpfen mit Aether einen harzartigen Körper zu isoliren, welcher sich als sehr giftig erwies. Das Harz wurde in der alten Pflanze gefunden. (Von welcher Art der Gattung *Macrozamia* die Samen stammten, ist nicht mitgetheilt.) Die Eingeborenen betrachten die Samen als giftig; sie kochen dieselben vor dem Genusse. Bisher ist das Gift (nach Lauterer) noch nicht isolirt worden.

#### Diosmaceae.

*Rabelaisia philippinensis* Pl. wird nach P. C. Plugge<sup>1)</sup> von den Negritos auf Luzon zur Herstellung eines Pfeilgiftes benutzt. Das giftige Princip sitzt in der Stammrinde und kann derselben durch Wasser entzogen werden. Die vereinigten wässerigen Auszüge werden eingedampft, durch Bleiacetat gereinigt, das Filtrat wurde durch Natriumphosphat vom Blei befreit, im Vacuum eingeeengt und mit Chloroform erschöpft. Der Rest wurde mit Sand gemischt und im Soxhlet mit Chloroform extrahirt. Die ersten Chloroformlösungen gaben beim Abdunsten ein grünlich unreines, die letzten ein reines krystallinisches Präparat, welches sich als ein stickstoffreies Glykosid erwies, das Verf. „*Rabelaisin*“ nennt. Mit conc. Schwefelsäure giebt dasselbe eine braune, constante Färbung. Die grüne Lösung von Kaliumpermanganat in conc. Schwefelsäure giebt zunächst eine braune, gleich darauf aber in violett übergehende Färbung. Schwefelsäure und Thymol geben die bekannte rothe Glykosidreaction, Schwefelsäure und Naphtol ein in Schwarz übergehendes Braun, Schwefelsäure und Furfuröl ein Rothviolett, später ein Indigoblau, Schwefelsäure und Vanillin allmählich ein in Blau übergehendes Grün, Schwefelsäure und Anisaldehyd eine rothe, von der Peripherie aus in Blau übergehende Färbung, Schwefelsäure und Homosalicylaldehyd ein intensives Braun, das an den Rändern in Grün übergeht, Schwefelsäure und Piperonal eine grüne bis grünblaue Färbung. Das *Rabelaisin* ist in Wasser wie in Chloroform leicht, in anderen Lösungsmitteln schwerer löslich resp. unlöslich. Die physiologischen Versuche ergaben, dass das *Rabelaisin* ein starkes Herzgift ist, welches bei Fröschen rasch durch Herzlähmung zum Tode führt.

#### Dioscoreaceae.

Einige *Kulturformen der Yams aus Usambara*, unseres ostafrikanischen Besitzes, beschreibt U. Dammer<sup>2)</sup>. Da die Kartoffeln in den Tropen leicht ausarten und für den Europäer ungenießbare Knollen liefern, ist man gezwungen, dieselben durch andere Knollengewächse zu ersetzen. Am geeignetsten, weil im Geschmack am ähnlichsten, sind hierzu die Knollen von *Dioscorea*-Arten. Es unterliegt keinem Zweifel, dass durch eine planmäßige

1) Archives de Pharmacodynamie Vol. II, Fasc. V. u. VI, 1896.

2) Notizbl. d. Kgl. bot. Gart. u. Mus. Berlin 1896 No. 4.

Anlese Sorten von denselben gezogen werden können, welche im Geschmacke unsern Kartoffeln nichts nachgeben werden. Als Ausgangspunct für diese Neuzüchtungen wird man die von den Eingeborenen cultivirten Sorten wählen müssen. Der Umstand, dass die Eingeborenen bereits eine grössere Anzahl von Sorten besitzen, spricht am besten für die Durchführbarkeit dieser Cultur. Es werden von den bekannten 10 Sorten nach hinterlassenen Manuscripten von Holst 8 beschrieben und abgebildet. Die Knollen sind sämmtlich schleimig, aber nach dem Kochen recht mehlig.

#### Dipterocarpaceae.

Ueber die *Abstammung des Dammars* hat J. Wiesner<sup>1)</sup> eingehende Untersuchungen angestellt. Obgleich das Wort „Damar“ oder „Damar“ ein Collectivausdruck für zahlreiche indische Harze ist, so bezeichnet man doch im europäischen Handel schlechthin ein ganz bestimmtes, sowohl durch seine physikalischen Eigenschaften, als durch seine chemische Beschaffenheit ausgezeichnetes Harz. Die Abstammung dieser Droge war bisher unklar; es wurde als Stammpflanze bekanntlich meist *Dammara orientalis* Samb., die Dammarfichte, welche auf Java, Sumatra, Celebes und Borneo vorkommt, angesehen. Ferner wurden *Engelhardtia spicata* Bl., eine indische Inglandee und *Hopea micrantha* Hook wie *Hopea splendida* de Vriese als Stammpflanzen angegeben, während nach Burck H. *splendida* überhaupt keine einheitliche Species darstellt. Aus den Schlussfolgerungen einer von C. Müller in den Ber. d. pharm. Ges. 1891 veröffentlichten von Wiesner offenbar nicht berücksichtigten Arbeit über Damar und Damar liefernde Pflanzen mögen hier zum besseren Verständniss des Nachstehenden folgende Sätze Platz finden: „Die Damar liefernden Pflanzen gehören den Familien der Coniferen, Dipterocarpaceen und Burseraceen an.“ „Als Stammpflanze des Damar ist in erster Linie *Agathis Dammara* Rich. zu nennen.“ „Die Abstammung des officinellen Damar von *Hopea micrantha* Hook. und *Hopea splendida* ist nicht gewährleistet, im Gegentheil sehr fraglich.“ — Wiesner ist in einem Punkte zu Resultaten gelangt, welche von denen C. Müller's wesentlich abweichen. Dies lässt sich in erster Linie auf den Umstand zurückführen, dass Wiesner Gelegenheit hatte, während seines Aufenthaltes in Indien an Ort und Stelle Beobachtungen zu machen. Das Burseraceendammar wird von Wiesner gar nicht erwähnt, vermuthlich weil diese schwarzen Dammarharze für die officinelle Droge nicht in Betracht kommen. Das wichtigste Ergebniss der Studien Wiesner's ist nun in der von ihm erkannten Thatsache zu erblicken, dass die Herleitung der „Resina Damar“ des europäischen Handels von der Dammartanne (*Agathis Dammara* Rich. = *Dammara orientalis* Tramb.) unrichtig ist, da das Harz der Dammartannen in allen wesentlichen Eigenschaften von der Res. Damar verschieden ist. Dagegen stimmt jenes überein

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1896 No. 1.

mit den Harzen der australischen Dammar- oder Copalbäume, dem „Kaurie-Copal“ (von *Dammara australis* Lamb. und *D. ovata* C. Moore) und mit dem „neukaledonischen Copal“. Die Harze der Dammartannen unterscheiden sich schon dadurch auffällig von Res. Dammar, dass sie selbst nach jahrelanger Aufbewahrung einen starken balsamischen Geruch besitzen, welcher besonders durch Reiben auf der flachen Hand zum Vorschein kommt, während Res. Dammar selbst beim Reiben fast geruchlos ist. Auf Sumatra fand Wiesner bedeutende Lager von Dammarharz, welches genau mit unserer Res. Dammar übereinstimmte. Später erhielt er von dort beblätterte Zweige der im Innern Sumatras wachsenden Stammpflanze. Die Untersuchung ergab, dass es sich um eine Dipterocarpacee handelte. Durch Vergleich mit den in Kew vorhandenen Dipterocarpaceen konnte Stapf feststellen, dass das vorliegende Material weder von *Hopea micrantha* Hook. f. abstammte, noch einer jener Arten angehörte, welche de Vriese ehemals als *Hopea splendida* zusammengefasst hatte, nämlich *Shorea stenoptera* Burck und *Shorea Martiniana* Scheff. Auch mit *Shorea selanica* Bl. stimmte die Padanger Pflanze nicht überein. Eine Identificirung des Materiales war nicht möglich, da Blüthen fehlten; doch nimmt Wiesner auf Grund sorgfältiger Untersuchung an, dass es sich hier um eine bisher unbeschriebene *Hopea* species im Sinne Burck's handelt. Principiell weichen also die Resultate der Wiesner'schen Arbeit von denen C. Müller's nur in dem Punkte ab, dass Wiesner die Coniferen als Stammpflanzen der Resina Dammar der europäischen Pharmakopöen vollständig ausschaltet und nur Dipterocarpaceen zulässt. Welche Gattungen und Arten dieser Familie in Betracht kommen, muss noch dahingestellt bleiben. Wir werden in Zukunft, um Irrthümer zu vermeiden, zwischen „Dammar“ im weiteren Sinne und „Resina Dammar“ streng zu unterscheiden haben.

Die *chemische Untersuchung des Dammarharzes* hat G. Glimmann<sup>1)</sup> ausgeführt. Es lag ein Harz aus Batavia vor, das von einer Dipterocarpee abzustammen schien. Das Harz löste sich vollständig in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure, unvollständig in Aether, Alkohol, Toluol, Aceton, Anilin, Petroläther und Essigsäure. Durch Extrahiren mit absolutem Alkohol und Einpressen des Auszuges in Wasser erhielt der Verf. das Reinharz als weissen, bei 100° schmelzenden Körper. Die Fällungsflüssigkeit enthielt einen Bitterstoff. Die trockene Destillation des Reinharzes lieferte phenolartige Körper, die Destillation mit Wasserdämpfen etwas ätherisches Oel. Das reine Harz enthielt eine freie Säure, die Dammarolsäure  $C_{54}H_{77}(OH)COOH$ , die aus dem Reinharz durch Lösen in Aether, Schütteln der Lösung mit Kalilauge, Fällen der Lauge mit Salzsäure, Reinigen etc. gewonnen wurde. Nach der Entfernung der Säure hinterliess die ätherische Lösung des Reinharzes ein Resen, das  $\alpha$ -Dammar-

1) Arch. d. Pharm. Bd. 284, 1896, Heft 8.

Resen (Schmelzpunkt  $65^{\circ}$ ), welchem die Formel  $C_{11}H_{17}O$  zukommt. Das nach dem Erschöpfen des Rohharzes mit Alkohol zurückbleibende enthielt ebenfalls ein Resen, das  $\beta$ -Dammar-Resen (Schmp.  $200^{\circ}$ ), von der Formel  $C_{21}H_{32}O$ . Im Ganzen fanden sich in dem rohen Harze: Dammarolsäure 23,0, Wasser 2,5, Asche 3,5, Unreinigkeiten 8,0,  $\alpha$ -Dammar-Resen 40,0,  $\beta$ -Dammar-Resen 22,5, Verluste (äth. Oel, Bitterstoff) 0,5 %.

*Stearodendron Stuhlmanni* ist eine ostafrikanische Guttifere, aus deren Samen ein talgartiges Fett gewonnen wird, welches seinem Aeusseren nach an Cacaoöl erinnert. Es schmilzt, wie W. Busse<sup>1)</sup> mittheilt, bei  $40^{\circ}$ , die Jodzahl nach Hübl beträgt 38,63, die Koetsdorffer'sche Verseifungszahl 190,45. Die Säurezahl ist gleich 23,33, die Aetherzahl gleich 167,12 und das mittlere Molekulargewicht 283,6. Das Rohfett ist nur theilweise in Alkohol löslich, vollständig in Aether. Nach den Untersuchungen von R. Heise<sup>2)</sup> enthält das Fett von *Stearodendron Stuhlmanni* neben kleinen Mengen flüssigen Fettes und freier Fettsäure ein festes Glykosid, welchem seiner Zusammensetzung nach die Bezeichnung Oleodistearin beizulegen ist.

## Ericaceae.

Bertha L. De Graffe<sup>3)</sup> hat die Gerbsäuren verschiedener *Ericaceen* untersucht und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dass, wie dies übrigens schon frühere Untersuchungen der Kastanien- und Granatrinde, des Sumachs und der Nelken darthun, die Eintheilung der Gerbsäuren in pathologische (Gallengerbsäure) und physiologische nicht haltbar ist. Denn in den *Ericaceen* kommen beide Gerbsäuren, die eine in dieser, die andere in jener Art vor. Die Gerbsäuren von *Epigaea repens*, *Kalmia latifolia* und *Gaultheria procumbens* gehören nach ihrer procentischen Zusammensetzung zu der Gruppe der Gerbsäure der Eichenrinde, während die von *Arctostaphylos uva ursi* und *Arctostaphylos glauca* der Gallotannsäure entsprechen. Die Gerbsäure von *Chimaphila umbellata*, deren Reinigung ausserordentlich schwierig ist, gab Zahlen, welche weder ganz der Eichenrindengerbsäure, noch der Gallotannsäure entsprechen, doch näherten sie sich mehr der ersteren, der sie auch durch das allgemeine chemische Verhalten bei der Zersetzung und die Zersetzungsproducte sich anschliesst.

Hjalmar Andersen und Ernst Källström<sup>4)</sup> haben die *Folia uvae ursi* und zwei *Verwechslungen der Bärentraubenblätter*, die Blätter von *Arctostaphylos alpina* Sprengel und von *Gaultheria procumbens* L. mikroskopisch untersucht und sind dabei zu folgender Charakterisirung gelangt:

*Folia uvae ursi*: Lederartige, dunkelgrüne, ganzrandige Blätter von 15—20 mm Länge und 5—10 mm Breite, mit polygonalen Oberhautzellen, ovalen Spaltöffnungen und einer Schicht

1) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt XII. 2. 2) Ebenda. 3) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 313. 4) Nord. Farm. Tidkr. 1896, 88.

von Krystallkammerfasern an der Ober- und Unterseite der Blattnerven.

*Folia Arctostaphyl. alpinae*: Schrumpfige, hellgrüne, etwas gesägte Blätter von 15—20 mm Länge und 5—10 mm Breite, mit polygonalen Oberhautzellen und ovalen oder runden Spaltöffnungen, deren Breitendurchmesser manchmal grösser als der Längsdurchmesser ist, Krystalle fehlen.

*Folia Gaultheriae procumbentis*: Lederartige, blassgrüne, glatte, gesägte Blätter von 35—50 mm Länge und 15 mm Breite mit Oberhautzellen, deren Seitenwandungen wellig gebogen sind, eirunden Spaltöffnungen und Oxalatkristallen in Form von Krystalldrusen. Neben diesen finden sich in den Zellen auch gelbliches Oel und (wie auch in den beiden anderen Blättern) Gerbsäure.

Das von Meyer und Jürgens neuerdings gegen Wiegand bestrittene Vorhandensein von Trichombildungen an der Basis und dem Blattrande von *Arctostaphylos uvae ursi* ist von Andersen und Källström an Bärentraubenblättern von den verschiedensten Bezugsquellen constatirt worden. Namentlich bei jüngeren Blättern sind sie äusserst zahlreich. Sie sind einzellig, dünnwandig, unten streifig, oben mit Cuticularwarzen versehen, mitunter bis 500 Mik. lang und häufig gegen die Blattspitze gerichtet. Bei *Arctostaphylos alpina* finden sich am Blattrande spärliche Vorsprünge von dem Aussehen mehrzelliger, dünnwandiger, gegen die Spitze gerichteter Haare, namentlich gegen die Blattspitze zu auch einzellige, dünnwandige, glatte Haare. Bei *Gaultheria procumbens* finden sich nur auf dem angeschwellenen Theile des Blattstiels dünnwandige, kurze, warzenähnliche Haare.

#### Erythroxylaceae.

*Mittheilungen über Cocablätter* veröffentlicht F. H. Knowlton<sup>1)</sup>. Unzweifelhaft ist Südamerika die Heimath des Cocastrauches, wenn man auch in Folge jahrhundertelanger Cultur den ursprünglichen Standpunct nicht kennt. Gegenwärtig wird die Pflanze in sehr ausgedehntem Maasse in den Anden von Argentinien, Bolivien, Peru, Ecuador und Columbien cultivirt, ebenso pflanzt man sie in den gebirgigen Theilen Brasiliens und an den Hauptnebenflüssen vom Rio Negro. Die grössten Pflanzungen finden wir in der boliv. Provinz La Paz. Die Cocapflanzen werden in der Regel aus Samen gezüchtet und so lange in Töpfen cultivirt, bis sie 8—10 Zoll. engl. hoch geworden sind. Dann pflanzt man sie während der Regenperiode in die definitiven Standplätze ein. In den Anden gedeihen die Pflanzen am besten in den milden feuchten Partien der niederen Höhenzüge, 2—5000 Fuss engl. über dem Meeresspiegel auf dem trockenen Boden der Abhänge. In anderen trop. Gegenden gedeiht die Pflanze sogar in der Ebene, vorausgesetzt, dass sich genügende Feuchtigkeit über das ganze

1) Merck's Report V. 3. 57.

Jahr hin vertheilt. — Die cocaïnhaltigen Blätter sind die einzigen Theile, die von der Pflanze benutzt werden. In Peru gewinnt man schon die erste Ernte von nur 3 Jahre alten Pflanzen, aber besser ist es, man verschiebt dieselbe noch um 2 Jahre weiter. In der Regel erzielt man nur alle 12 bis 14 Monate eine vollständige Blätterernte, an günstig gelegenen Standpuncten vermag man bis zu drei Ernten in einem Jahre einzuheimsen. Auf grossen Pflanzungen währt die Ernte das ganze Jahr hindurch, denn je nach der Anpflanzungszeit und dem Standort sind die einzelnen Lagen auch zu verschiedenen Zeiten für die Ernte reif. Der Reifepunct ist da, wenn die Blätter beim Versuche, sie zu biegen, in der Hand brechen. Die geernteten Blätter werden zunächst an der Sonne zum Trocknen ausgebreitet, dann auf Haufen geschichtet und nachdem sie dort etwas angeschweisst sind, nochmals und diesmal einer völligen Trocknung unterworfen und zur Verschiffung verpackt. Kann der Trockenprocess in einem Tage vollendet werden, so sind die Blätter von wunderschön hellgrüner Farbe und erzielen den höchsten Preis. Dauert das Trocknen jedoch längere Zeit, so werden die Blätter bräunlich und damit weniger werthvoll. Die an und für sich bemerkenswerthe Thatsache steht fest, dass der Cocaingehalt zwischen den Blättern, die im Schatten oder an der Sonne gewachsen sind, ungemein schwankt, ebenso ist er verschieden, je nachdem die Blätter dort oder hier getrocknet sind. Zwei ganz genau übereinstimmende Blättermuster von derselben Provenienz ergaben verschiedenen Gehalt, die im Schatten getrocknete Waare 0,6%, die an der Sonne getrocknete 0,4%! Es dürfte demnach am besten sein, die Blätter ausschliesslich im Schatten zu trocknen, leider ist jedoch das Verfahren der südamerikanischen Indianer das gegen-theilige und diese Leute sind schwer von ihrer Gepflogenheit abzubringen. Die Menge des in dem sorgfältigst cultivirten und getrockneten Blättermaterial enthaltenen Cocaïns ist sehr gering und übersteigt 0,5% nur um Weniges. Die Extreme bewegen sich von 0,33 bis 0,75%. Seitdem die anästhetischen Eigenschaften des Cocaïns entdeckt wurden, entwickelte sich zunächst von Südamerika aus ein reger Exporthandel mit Cocablättern. Bald fand man jedoch, dass letztere während des Transportes einen gewissen Alkaloidverlust erfahren und stellt deshalb nunmehr das in grossen Mengen zum Export gelangende Rohcocaïn im Vaterland der Droge dar.

In der Absicht, die Ursachen der mangelhaften Uebereinstimmung der Ergebnisse der Bestimmung des Alkaloids in Coca-blättern und in daraus hergestellten spirituösen Präparaten, ferner, um eine schnelle und sichere Methode der *Ermittelung der Gesammtalkaloide in Cocablättern* ausfindig zu machen, unternahm L. Gunn <sup>1)</sup> eine Reihe von Bestimmungen.

Bei der Bestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten pflegt man

---

1) Pharm. Journ. 4. Ser. 1896, No. 1860.

zunächst die Hauptmenge des Alkohols durch Eindampfen zu verjagen. Verf. hält dieses Verfahren indessen für nachtheilig und ist der Ueberzeugung, dass die Gegenwart von Alkohol der Extraction der Alkaloide nicht hinderlich ist. Er kommt darauf auf eine Arbeit von v. d. Marck (Analyst, Juni 1889), welche eine Kritik der vorhandenen Methoden darstellt, zugleich aber in denselben Fehler ver falle wie die abfällig beurtheilten Methoden, indem bei dem v. d. Marck'schen Verfahren ebenfalls ein Theil der Alkaloide zersetzt werde. Für eine der besten Methoden hält Gunn die von Lyons, welche im Digeriren der pulverisirten Blätter in einem Gemisch von 95 Theilen Aether und 5 Theilen Ammoniak und Decantiren eines Theils des Auszuges behufs Bestimmung besteht. Gunn beobachtete, dass die Dauer der Extraction mindestens 24 Stunden betragen müsse. Eine grosse Reihe von Versuchen nach den bekannten Methoden gewährten dem Verf. die Ueberzeugung, dass die Extractionsmethode mit Ammoniak-Aether die beste sei; das Verfahren, welches er empfiehlt, ist folgendes: 5 g der gepulverten Blätter werden mit einer 2%igen Ammoniaklösung befeuchtet, eine halbe Stunde stehen gelassen und darauf in einem engen, tubulirten Percolator mit ammoniakalischem Aether bis zu 100 cc Percolat erschöpft, welches man in drei Waschungen mit einer 2%igen Salzsäure ausschüttelt. Die gesammelten Auszüge betragen 50 cc; sie werden noch einmal mit Aether gewaschen, darauf mit Ammoniak alkalisch gemacht, worauf man das Alkaloid durch drei Waschungen mit Aether ausschüttelt. Diese ätherischen Auszüge werden in einer gewogenen Porcellanschale gesammelt, welche man nach Abdunsten des Aethers bei 75° trocknet und wägt. Die Ausbeute bei diesem Verfahren betrug 0,572% Alkaloid (Lyon 0,574) und übertraf die sämmtlicher übrigen Methoden. — Zur Bestimmung der Alkaloide in der Tinctur (1:10) säuert man 50 cc mit Salzsäure an, schüttelt mit Aether und giebt so viel Wasser hinzu, wie zur Abtrennung des Aethers genügt. Man zieht den Aether ab und schüttelt die saure Flüssigkeit noch so oft mit Aether aus, als noch Farbstoff gelöst wird. Man macht alsdann mit Ammoniak alkalisch und schüttelt das Alkaloid in drei Waschungen mit Aether aus.

#### Euphorbiaceae.

*Aleurites cordata*. Das seit vielen Jahren von Japan nach Europa eingeführte Holzöl aus den Samen von *Aleurites cordata* haben G. De Negri und G. Sburlati<sup>1)</sup> eingehend studirt. Das sich gegenüber Lösungsmitteln wie andere fette Oele verhaltende Oel zeigt in einigen Punkten ein sehr abweichendes Verhalten. Während es nämlich unter gewöhnlichen Umständen durch Petrol-ätherextraction oder Pressung gewonnen, bei 2—3° erstarrt, bildet es aus Schwefelkohlenstoff abgedampft, nach dem Erhitzen auf 100° eine bei 32° erstarrende, bei 34° schmelzende krystallinische

1) Chem. Revue III. 1896. Heft 52.

Masse. Dieselbe Erscheinung hat Cloez beobachtet, welcher fand, dass diese Masse dieselbe Elementarzusammensetzung hat, wie das flüssige Oel. Das Holzöl ist bezüglich seiner wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften zu den trocknenden Oelen zu rechnen und findet wegen seiner vorzüglichen trocknenden Eigenschaften eine bedeutende Verwendung zur Firnissfabrication. In China und Japan wird es zum Imprägniren von Holzgegenständen, als Schutz gegen Feuchtigkeit etc. benutzt. Höchst auffällig ist seine sehr niedrige Verseifungszahl 155,6. Der Hauptbestandtheil des Oeles, die von Cloez Oleomargarinsäure genannte Säure  $C_{17}H_{30}O_2$  ist homolog mit der Linolsäure, Palmitinsäure etc. Das kalt gepresste Oel wird unter dem Einflusse des Sonnenlichtes fest, der feste Theil ist ganz neutral. Die Handelsöle, welche aus verschiedenen Aleurites-Arten dargestellt sind, weichen in mancher Hinsicht, so z. B. in Bezug auf die Verseifungszahl nicht unerheblich in ihren Eigenschaften von obigem Oele ab.

Von dem sog. *Tung-* oder *chinesischen Holzöl*, dem fetten Oele aus dem Samen von *Aleurites cordata* Müll. Arg., hat auch Deering<sup>1)</sup> eine Analyse gemacht. Das goldgelbe, klare und klebrige Oel hat ein spec. Gew. von 0,904 und ist ein Glyceridöl, das bei der Verseifung 96 $\frac{1}{2}$  % Fettsäure liefert. Der Gehalt an freier Säure ist fast fünf Mal so gross wie beim Leinöl, das von dem chinesischen Oele in Bezug auf seine trocknende Eigenschaft bedeutend übertroffen wird, indem beim Hinstellen an der Luft Tungöl schon in 20 Stunden, Leinöl erst in 60 Stunden zu einer weissen, undurchsichtigen Haut wird. Zur Linoleumfabrication scheint es wohl geeignet zu sein.

*Croton Eluteria*. Im Jahre 1845 stellte Duval das von ihm „*Cascarillin*“ genannte Product aus einem wässerigen Percolat der Rinde durch Fällung mit Bleiacetat, Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Schütteln mit Thierkohle, Filtriren, Einengen und Ausscheidenlassen dar. Das getrocknete und pulverisirte Präparat wurde durch vorsichtiges Behandeln mit kaltem Alkohol von 0,866 spec. Gew., nachher durch kochenden Alkohol von 0,832 spec. Gew. und Umkrystallisirenlassen aus letzterem Alkohol gereinigt. Es stellte so farblose, bittere geruchlose Nadeln dar, die sich in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösten, mit conc. Schwefelsäure eine tief rothe Färbung gaben, die durch Wasserzusatz grün wurde, sich in Salzsäure mit violetter Farbe, die durch Zusatz von Wasser in blau bis grün überging, lösten, mit Kaliumhydroxyd erhitzt rothes Lackmuspapier nicht verändernde Dämpfe gaben, keinen Stickstoff enthielten und weder mit Säuren noch mit Basen Verbindungen eingingen. Im Jahre 1873 stellten C. und E. Mylius ein Cascarillin durch Einengen wässerigen Cascarilla-Extractes und Reinigen der abgeschiedenen weissen Substanz mittels Alkohol dar. Im Jahre 1882 endlich benutzte Alessandri zur Gewinnung des „bitteren Princips“ der Rinde die

1) Pharm. Journ. Transact. 1896. Sept. 255.



Oxalsäure, indem er das Rindenpulver mit warmer Oxalsäurelösung macerirte, abkühlen liess, abfiltrirte und abpresste, das Filtrat mit Ammon neutralisirte, zu zwei Dritteln einengte, filtrirte, mit Aether ausschüttelte und aus der ätherischen Lösung das weisse Cascarillin durch spontanes Verdunstenlassen des Aethers gewann. Das Product war in warmem Wasser löslich, ebenso wie in Alkohol und Aether, gab in conc. Schwefelsäure kirschrothe, später in Grün übergehende Färbung, löste sich in Salzsäure mit rosarother, auch ohne Wasserzusatz in Blau übergehender Farbe, gab mit Kali erhitzt Ammondämpfe ab, war also stickstoffhaltig und gab mit Säuren Salze. Während nun C. und E. Mylius ihr Product mit Recht für identisch mit dem Duval'schen halten, ist merkwürdiger Weise auch Alessandri der Ansicht, dass sein Cascarillin von dem Duval'schen nur hinsichtlich der Löslichkeit im Wasser abweiche. Um nun die Frage zu entscheiden: ob das Alessandri'sche Product wirklich Cascarillin oder eine Stickstoffbase, eventuell mit viel Cascarillin verunreinigt, ist, ferner: inwiefern die Duval- und Alessandri'schen Präparate mit Mylius'scher Formel übereinstimmen, unternahmen Naylor und Littlefield<sup>1)</sup> die Darstellung der Präparate nach den angegebenen Methoden. Das Duval'sche Product hinterliess beim Verbrennen einen Rückstand, es wurde deshalb pulverisirt und mit Chloroform ausgeschüttelt, worauf der ungelöste Theil aus Alkohol wie aus Aether umkrystallisirt wurde, er zeigte dann einen constanten Schmelzpunkt von 203,5°. Das Alessandri'sche Product war grau, schmolz bei 182—185° und gab Alkaloidreactionen. Mit Chloroform behandelt gab der aus Alkohol umkrystallisirte Rückstand ebenfalls ein bei 203,5° schmelzendes Product, welches sich mit dem Duval'schen auch im Uebrigen identisch erwies. Das ursprüngliche Alessandri'sche Product ist mithin ein Gemisch von reinem Cascarillin mit fremder Substanz. Die von Naylor und Littlefield gefundene Formel des Cascarillins  $C_{16}H_{24}O_5$  weicht von der Mylius'schen  $C_{12}H_{18}O_4$  nicht unwesentlich ab.

*Croton oblongifolium* Roxb. In Indien werden die Samen, Kowli seeds, als Purgans benutzt und kommen nach Flückiger und Hanbury als Substitut der Crotonsamen (von *Croton Tiglium* L.) vor. Samen, welche Gehe u. Co.<sup>2)</sup> vorgelegen haben und von C. Hartwich untersucht wurden, stimmten aber, der Beschreibung im „Prodromus“ nach, mit denen von *Croton oblongifolium* Thwaites (C. persimilis Müll. Arg.) gut überein, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine Verwechslung beider Arten, die bei der in vielen pharmaceutischen und pharmakologischen Büchern gegenwärtig beliebten Vernachlässigung der zu den Pflanzennamen gehörigen Autornamen sehr wohl vorkommen kann, stattgefunden hat. Die Samen sind bis 2,1 cm lang, bis 1,2 cm breit, bis 0,8 cm dick, eiförmig, am spitzen Ende mit ansehnlicher Caruncula. Die

1) Pharm. Journ. Transact. 1896. No. 1862. Sept.

2) Handelsber. 1896.

Aussenseite zeigt die graubraune krustige Samenschale mit unregelmässigen, rauen Längsstreifen, der Querschnitt ein grosses Endosperm, in der Mitte den ansehnlichen Embryo mit flachen Cotyledonen. Neben fettem Oel und Plasma lassen die Zellen des Endosperms theilweise sehr grosse Aleuronkörner erkennen, die eine ziemliche Anzahl kleiner Globoide und schlecht ausgebildeter Krystalloide enthalten.

*Manihot utilisissima* wird im südlichen Florida in grösserem Umfange cultivirt und liefert eine reiche Ausbeute an Stärkemehl, so dass die bisherigen Erfolge dazu anregen, die Pflanze auch in Alabama, Mississippi, Louisiana und Texas anzupflanzen. In den Tropen enthält die Wurzel der Manihot sehr viel Blausäure, im subtropischen Klima von Florida jedoch so wenig, dass man dieselbe ohne Weiteres geniessen kann und dieselbe daher den Namen „süsse Cassava“ wohl verdient. Die von H. W. Wiley<sup>1)</sup> analysirten Wurzeln waren von verschiedener Länge und mehrere Pfund schwer. Die Zahlen beziehen sich auf Wurzeln ohne Rinde auf Trockensubstanz berechnet: Asche 1,94, Petroleumätherauszug 1,27, Aetherauszug 0,74, Alkoholauszug 17,43, Rohfaser 4,03, Stärke 71,85, Albuminoide 3,47 %. Die Asche bestand aus Silicium, Eisen, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Phosphorsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor. Die Wurzel liefert folgende Präparate: 1. Tapioca, die ausgewaschene Stärke; 2. Glykose, aus der Stärke mittels Diastase; 3. Alkohol, durch Gährung der Glykose; 4. Rohrzucker, durch Ausziehen mittels Wasser (ca. 17 %). Die Pflanze besitzt also einen hohen ökonomischen Werth, zumal sie mit einem Boden vorlieb nimmt, auf welchem Zuckerrohr nicht mehr gedeiht. Auf solchem Boden erreichen die Pflanzen eine Höhe von 10 Fuss.

*Ricinus communis*. D. F. Davenport<sup>2)</sup> macht über die Cultur der Ricinuspflanze sehr günstige Mittheilungen. Die Cultur der Pflanze wird von ihm genau beschrieben; sie ist wegen ihrer Einfachheit leicht auszuführen und lohnender als der Anbau von Getreide. *Ricinus communis* wächst am besten auf sandhaltigem Lehmboden, die Pflanzen entwickeln sich sehr schnell, so dass Anfangs Juli bereits die Ernte beginnen kann. Die Handelsplätze sind New York und St. Louis. Man theilt die Samen in 4 Klassen. Klasse I ist ausgelesene Waare; die übrigen Sorten sind mehr oder weniger unrein oder haben durch Regen oder Kälte gelitten.

#### Filices.

*Rhizoma Filicis und dessen Verwechslungen* bespricht W. Laurén<sup>3)</sup> in einer ausführlichen Arbeit. Nach allgemeinen Bemerkungen über die als Bandwurmmittel benutzten Farndrogen, wie über die chemischen Bestandtheile derselben geht Verf. zu den Merkmalen über, welche zur Unterscheidung der verschiedenen

1) Amer. Journ. of Pharm. 1895. 262.

2) Ebenda 624.

3) Schweiz. Wschr. für Chem. u. Pharm. XXXIV, 1896, No. 48.

in Betracht kommenden Filixrhizome dienen. An der Hand von Querschnitten durch die Wedelbasen weist er in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Forschung zahlenmässig nach, dass die Anzahl der Gefässbündel einen Anhaltspunct zur Erkennung der Arten nicht giebt, er zeigt ferner eingehend, dass auch die makroskopische Untersuchung der betreffenden Farnrhizome keine hinreichenden diagnostischen Merkmale gewährt, und gelangt endlich zu den bisher in Betracht gezogenen anatomischen und mikrochemischen Gesichtspuncten mit demselben negativen Resultat. — Als wirklich brauchbares Hilfsmittel fand aber Verf. die Untersuchung der Spreuschuppen (Paleae), welche auf den Wedelstielresten der Farne in geringerer oder grösserer Zahl und auf den eingerollten Blattanlagen in reichlicher Menge vorhanden sind. Verf. hat diese Paleae auf Vorschlag von Tschirch zur Untersuchung herangezogen; sie sind Haarbildungen und entstehen zunächst durch Ausstülpung einer Epidermiszelle und Abgrenzung des ausgestülpften Theiles durch eine Querwand. Diese Zelle wächst durch wiederholte Theilungen in zwei Richtungen in eine Zellfläche, die Spreuschuppe aus, die wiederum secundäre Haarbildungen tragen kann, welche entweder aus Zellen am Rande der Schuppe oder auch aus den Zellen der Fläche entstehen können. Die ursprüngliche Epidermiszelle theilt sich schon in der frühesten Jugend ebenfalls in der Flächenrichtung der Schuppe, so dass die erwachsene Palea nicht nur mit einer Zelle, sondern mittels einer ganzen Zellreihe mit dem Blattstiel in Verbindung steht. Die Form und Grösse der Spreuschuppen wechselt bei derselben Pflanze ausserordentlich; am besten ist das an jungen Blattanlagen festzustellen, welche mit Spreuschuppen dicht besetzt sind. Die Form der Schuppen ist für die systematische Unterscheidung von keinem Werth. Dagegen ist der Rand der Spreuschuppen und das Vorhandensein oder das Fehlen von secundären Trichomen von Bedeutung in dieser Hinsicht —

Die Spreuschuppen der officinellen Droge von *Aspidium Filix mas* entwickeln entweder am Rande oder an der Fläche Drüsenhaare. Nur an der Basis der Schuppe sitzen bisweilen zwei Drüsen, die schon in frühester Jugend der Schuppe angelegt werden. Die Zellen laufen am Rande der Schuppe in ziemlich lange, spitze, meistens aus zwei Zellen zusammengesetzte Zähne aus, die oft nach der Spitze oder gegen die Basis der Schuppe hin hakenförmig gebogen sind. Die Spitze der Schuppe endet in eine gewöhnliche prosenchymatische Schuppenzelle.

Bei *A. spinulosum* sind die Schuppen ganzrandig; der Rand ist ein wenig buchtig und trägt hier und da kleine Drüsenhaare, die aus einer einzigen Zelle bestehen und ein gelbes Secret absondern. Die Spitze der Schuppe läuft in eine grosse Drüsenzelle aus, welche auf einem langen, aus einer Zellreihe zusammengesetzten Stiel sitzt. Diese Drüse ist nur an einer jungen Schuppe vorhanden, bei der erwachsenen Palea ist nur der vertrocknete, lange, gekrümmte Stiel zu finden.

Bei *A. dilatatum* sind die Schuppen gleich denen der vorigen Pflanze gestaltet, nur mehr in die Länge gezogen und allmählich zugespitzt und mit einem dunklen bis schwarzbraunen Mittelstreifen versehen. Auf kräftig ausgebildeten Exemplaren von *A. spinulosum* haben die Schuppen auch einen solchen Mittelstreifen.

*A. cristatum* hat in der Regel ganzrandige Schuppen. Die selten vorkommenden Zähne sind kurz und stumpf und sehr wenig aus dem Rande hervortretend. Die Drüsen am Rande fehlen meistens oder sind wenigstens sehr spärlich.

*A. lobatum* trägt Spreuschuppen, denen die Drüsenhaare vollständig fehlen. Der Rand derselben ist durch die zahlreichen eigenthümlichen, spitzigen Zähne sehr phantastisch gestaltet, unregelmässig verzerrt, die Schuppenzellen sind am Rande hin und her gekrümmt und die Zähne selbst nach allen Richtungen in der Fläche der Schuppe gebogen. (Das nahe verwandte *A. Lonchitis* steht im Bau des Schuppenrandes zwischen *Filix mas* und *lobatum*.)

Bei *A. rigidum* ist der Rand der Schuppe spärlich gezähnt, die Zähne sind denen von *A. Filix mas* ähnlich, jedoch kürzer. Ausserdem tragen die Paleae am Rande kleine Drüsenhaare, die mit denen von *spinulosum* übereinstimmen.

*A. montanum* hat ganzrandige Spreuschuppen. Diese tragen nicht nur am Rande Drüsenhaare, sondern auch die Schuppenfläche ist mit solchen dicht besetzt; und zwar kommen hier zweierlei Drüsenhaare vor: kleine, einzellige, denen von *spinulosum* ähnliche, und grosse, deren Stiel aus zwei bis drei in eine Reihe gestellten Zellen besteht. Die unterste Zelle dieses Stieles sendet bisweilen ein kleines einzelliges Drüsenhaar aus, also gewissermassen ein tertiäres Trichom. Die Spitze der Schuppe endet in eine solche grosse und zwar noch länger gestielte Drüse.

Bei *A. Filix femina* ist die Form der Schuppen ziemlich constant, von breiter Basis werden sie allmählich nach oben schmaler und enden in eine gewöhnliche prosenchymatische Schuppenzelle; sie sind ganzrandig und ohne Drüsen.

Nach dem Bau des Randes der Spreuschuppen und dem Vorhandensein oder Fehlen von Drüsen lassen sich die besprochenen Pflanzen wie folgt eintheilen:

I. Spreuschuppen ohne Drüsen (oder nur zwei Drüsen an der Basis der Schuppe).

A. Spreuschuppe ganzrandig. *A. Filix femina*.

B. Spreuschuppe am Rande mit einfachen, langen, spitzen Zähnen. *A. Filix mas*.

C. Rand der Spreuschuppe durch die grosse Zahl der Zähne verzerrt. *A. lobatum*.

II. Spreuschuppen mit Drüsen.

A. Rand mit spitzigen Zähnen. *A. rigidum*.

B. Rand ganz.

a) Drüsenhaare einförmig, einzellig, nur am Rande der Schuppe. *A. cristatum*, *A. spinulosum*, *A. dilatatum*.

- b) Drüsenhaare zweierlei: kurze, einzellige, wie bei vorigem, und langgestielte grosse, beide nicht nur am Rande, sondern auf der ganzen Schuppenfläche. *A. montanum*.

Ueber den *chemischen Charakter der Filixsäure* haben die neuesten Arbeiten von G. Daccomo<sup>1)</sup> einige Aufklärung geschaffen. Der Verfasser studirte sowohl die Wirkung von Hydroxylamin auf die Filixsäure, als auch die Wirkung von Barytwasser auf das Kupfersalz der Säure. Er fand dabei, dass letzteres mit Hydroxylamin Condensationsproducte bildet, welche wahrscheinlich durch Verbindung von je 1 Mol. der Componenten unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu Stande kommen, während die mit Kupfersalz und Aezbaryt vorgenommenen Untersuchungen gezeigt haben, dass durch einfache Einwirkung von Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur die Filixsäure in Bestandtheile zerlegt wird, die der Fettreihe angehören, z. B. Aceton, Buttersäure und Dimethylmalonsäure. Daraus schliesst Daccomo, dass die Filixsäure selbst der Fettreihe angehört und dass dieselbe einen Kern  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{c} \text{C} = \\ \text{C} = \end{array}$  enthalten muss.

#### Fungi.

Ueber den *Nachweis des Tyrosins in einigen Pilzen* bringen Bourquelot und Harlay<sup>2)</sup> neue Mittheilungen. Wie Bourquelot, Bertrand und Harlay gefunden hatten, geht die Schwärzung der Bruchflächen von Pilzen unter dem Einflusse eines oxydierenden Ferments vor sich, das sich als Tyrosin erwies. Um dasselbe unter dem Mikroskop sichtbar zu machen, behandelt man die Pilze 24 Stunden mit Alkohol von 95°. Das Tyrosin scheidet sich dabei wie das Inulin der Dahlia-Knollen ab, aber nicht in Sphaerokrystallen, sondern in büschelig oder kugelig gruppirten, feinen Nadeln. Es wurde auf diese Weise das Ferment in mehreren *Russula*- und *Boletus*-Arten nachgewiesen, doch giebt es auch Pilze, deren Bruchflächen sich an der Luft schwärzen, ohne Tyrosin zu enthalten; so konnten die Verff. beispielsweise in *Lactarius turpis* Weinm. kein Tyrosin nachweisen. Auszüge der erstgenannten Pilze gaben übrigens auch die chemischen Reactionen des Tyrosins.

Die *Zusammensetzung des rothen Farbstoffes von Amanita muscaria* ist von A. B. Griffiths<sup>3)</sup> ermittelt worden. Das Pigment ist löslich in Chloroform und Aether. Die Lösung wurde filtrirt und zur Trockene verdampft, der Rückstand in Chloroform gelöst, und die Lösung wiederum eingetrocknet. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurde der Farbstoff als rothe, amorphe Substanz erhalten, dessen Analyse die Zusammen-

1) Bollett. Chim. Farm. 1896. 577; ausführliches Referat in Apoth.-Ztg. 1896. 812.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896. T. IV. No. 12.

3) Compt. rend. 1896. No. 23.

setzung  $C_{19}H_{18}O_6$  ergab. Er ist unlöslich in Wasser; seine Lösungen in Chloroform und Aether geben im Spektroskop keine charakteristischen Absorptionsstreifen. Griffiths giebt dem Pigmente den Namen Amanitin.

*Griechische Trüffeln* wurden von A. Chatin<sup>1)</sup> untersucht. 1. Trüffeln aus Dyme (Prov. Achaia), Sorte 1, „Drava“ oder gemeine Trüffel, 50—60 g schwere, rundliche oder feigenförmige, gestielte Trüffeln, mit gelblichbraunem, glatten Periderm, rosafarbenem, homogenen, festen, schwach aber angenehm schmeckenden und riechenden Fleische, achtsporigen Sporangien und runden, warzigen Sporen. Hiernach *Terfezia Leonis*. — Sorte 2, „Halputza“, 8—15 g wiegende, rundliche Trüffeln mit rothbraunem Periderm, weissgrünlichem, homogenen Fleische von wenig bestimmtem Geschmack und Geruch. Sporangien achtsporig. Sporen mit Papillen besetzt. Wahrscheinlich eine Varietät der vorigen Sorte. — Sorte 3, „Quiza“, 8—15 g schwer. Periderm gelblich, Fleisch dunkelgraubraun, fest, weiss marmoriert. Geruch und Geschmack schwach, nicht lauchartig. Sporangien länglich, zwei-, selten dreisporig, Sporen rund elliptisch, mit netzförmig geadarter Oberfläche. Verfasser hält die „Quiza“ für eine neue *Terfezia*-Art, die er *Terfezia Gennadii* nennt. — 2. Trüffeln aus Myrtountion (Peloponn.). Die Trüffel „Royale à Myrtountion“ ist identisch mit der Drava oder gemeinen Trüffel, die „Petit Renard“ mit der Quiza. — 3. Trüffeln aus Thessalien. Dieselben erwiesen sich als identisch mit *Terfezia Leonis*.

Zur *Werthbestimmung von Secale cornutum* lieferte H. Beckurts<sup>2)</sup> einen Beitrag. Im Jahre 1894 wurde von Keller (s. Jahresber. 1894 S. 17) bekanntlich ein Verfahren zur Werthbestimmung des Mutterkornes angegeben, welches in der Ermittelung des Alkaloidgehaltes der Droge besteht. Mit Hülfe dieser Methode fand Keller, dass von sechs untersuchten Mustern das russische den höchsten, das deutsche einen geringen, das schweizerische den geringsten Alkaloidgehalt aufwies. Um nun für Verallgemeinerung der Schlussfolgerungen aus Untersuchungsergebnissen eine grössere Versuchsreihe zur Hand zu haben, unterzog Beckurts im Verein mit Grothe eine grössere Anzahl Mutterkornproben auf Alkaloidgehalt nach Keller's Methode. Untersucht wurden russisches, österreichisches, spanisches und deutsches Mutterkorn; von jeder Sorte wurden zur Feststellung des Alkaloidgehaltes in den verschiedenen Entwicklungsstadien die kleineren, sowie die grösseren vollentwickelten Pilze ausgesucht, und dieselben, um auch den Einfluss der Trocknungsart festzustellen, theilweise einer scharfen Austrocknung auf der Darre bei 40° R., theilweise einer Austrocknung über Kalk unterworfen. Die gewonnenen Resultate stehen in Uebereinstimmung mit den von Keller erhaltenen. Danach enthalten russisches und öster-

1) Comptes rendus, 1896, No. 14.  
1896, No. 1.

2) Ztschr. allg. österr. Ap.-V.

reichisches Mutterkorn die grössten Mengen Cornutin und verdienen deshalb bezüglich der Wirksamkeit den Vorzug vor dem deutschen Mutterkorn, welches den geringsten, nach den verschiedenen Sammeldistricten sehr differenten Cornutingehalt aufweist. Weiterhin ergab sich die Thatsache, dass die naturelle, kleinstückige Ware durchweg einen höheren Gehalt an Cornutin besitzt, als die ausgesuchten, besonders gross entwickelten Pilze. Deshalb darf bei der Beurtheilung des Mutterkornes die Grösse und das imponirende Aussehen nicht entscheidend sein. Für die Praxis ergibt sich ferner aus den Feuchtigkeits- und Fettbestimmungen die Lehre: das Mutterkorn nicht durch künstliche Wärme, sondern nur über Kalk auszutrocknen.

*Norwegisches Mutterkorn* hat J. A. Mjoën <sup>1)</sup> auf Veranlassung von Beckurts untersucht und folgende Werthe gefunden:

Stücke auf 10 g	Durch- schnitts- gewicht	Durch- schnitts- länge	Cornutin- gehalt	Fett- gehalt
122	0,082	1,3	0,087 %	20,938 %
25	0,40	3,28	0,0092 %	21,161 %

Das isolirte Cornutin war von rein weisser Farbe und krystallinischer Structur. Die Ergebnisse der Untersuchung bestätigen die von Beckurts aufgestellte Behauptung, dass die kleinstückige Waare einen höheren Cornutingehalt besitzt. Als ein Werthmesser für norwegisches Mutterkorn darf diese Untersuchung nicht gelten, da die untersuchte Sorte 3 Jahre alt war und nicht in guter Verpackung aufbewahrt gewesen war. — Mjoën weist noch auf folgende Punkte hin: 1. Nach seiner Erfahrung zieht Petroleumäther nicht ganz zu vernachlässigende Mengen des Mutterkornalkaloïdes aus. Bei der Verarbeitung von grösseren Mengen Mutterkorn (zu anderen Zwecken) ist es ihm öfters gelungen, beträchtliche Mengen von dem Alkaloïde aus dem Petrolätherauszuge zu erhalten. Bei einer fabrikmässigen Darstellung des Cornutins kann man diese Thatsache kaum ausser Acht lassen, für die Analyse aber, speciell da, wo es sich darum handelt, Vergleichswerthe zu schaffen, spielt sie wohl kaum eine praktische Rolle. 2) Dass es nur eine annähernd richtige Annahme ist, die abgewogenen 60 g Lösung entsprechen 15 g des Mutterkornes, darf man nicht vergessen. Bekannte Faktoren, mit denen man rechnen muss, sind die Löslichkeitsverhältnisse des Aethers in Wasser und umgekehrt. Unbekannte Faktoren sind die in den Mutterkornsorten schwankenden ätherlöslichen Substanzen.

*Belgisches Mutterkorn* verschiedener Herkunft untersuchte S. Vreven <sup>2)</sup> und fand nach dem Keller'schen Verfahren in dem einen Muster 0,10 %, im anderen 0,21 % Alkaloïd; für ein kleines

1) Apoth.-Ztg. 1896, 366.

2) Annal. de Pharm. 1896, No. 10.

Land eine bemerkenswerthe Differenz. Die erhaltenen Alkaloidmengen verhielten sich auch qualitativ verschieden; der eine Rückstand schien sehr verunreinigt zu sein und gab mit Bouchardat'schem Reagens eine nur schwache Fällung, der andere war erheblich reiner und gab mit dem Reagens einen reichlichen Niederschlag. Verf. bereitete aus dem letzteren Mutterkorn Ergotin nach Vorschrift der belgischen Pharmakopoë und versuchte in dem Präparate das Alkaloid zu bestimmen. Die Alkaloidmenge war indessen so gering, dass dadurch von neuem die Unzuverlässigkeit des „Ergotin Bonjean“ benannten Präparats bewiesen wurde. Vreven schlägt am Schlusse seiner Mittheilung vor, recht viele Werthbestimmungen von Mutterkorn verschiedenster Herkunft auszuführen, um auf Grund derselben die Brauchbarkeit der Droge nach ihrem Ursprung beurtheilen zu können.

Caesar und Loretz<sup>1)</sup> sprechen sich auf Grund wiederholter Untersuchungen wie folgt aus: 1. Der Cornutingehalt des vom Roggen gesammelten Mutterkorns zeigte je nach der Provenienz starke Abweichungen und schwankte bei den von uns untersuchten Sorten zwischen 0,26—0,1 %. 2. Die besonders gross entwickelten ausgelesenen Sclerotien besaßen einen geringeren Cornutingehalt als die kleinen und mittelgrossen Exemplare, sodass eine besonders verlesene extragrosse Waare keineswegs zu bevorzugen ist. 3. Die Art der Trocknung ist nicht ohne Einfluss auf den Gehalt; ein entsprechend über Kalk ausgetrocknetes Mutterkorn erwies sich cornutinreicher als dieselbe bei Darrentemperatur, ca. 40° R. getrocknete Waare. 4. Die vielfach verbreitete Ansicht, dass Mutterkorn schon nach kurzer Lagerung seine Wirksamkeit einbüsse, erweist sich als eine irrige, denn wir haben bei einem 1 und selbst 2 Jahre alten, nach guter Austrocknung über Kalk, sorgsam in dicht schliessenden Blechdosen aufbewahrten Mutterkorn einen nennenswerthen Rückgang des Cornutingehaltes (dem nach Keller wirksamsten Bestandtheil des Mutterkorns) nicht constatiren können; selbst die gleiche in gewöhnlicher Sackverpackung auf trockenem Lagerboden 1 Jahr lang aufbewahrte Waare zeigte keine Gehaltseinbusse von irgend welchem Belang. 5. Als die cornutinreichste, im Gehalt sich gleichbleibende, haltbarste Form erweist sich das mit Petroläther entfettete Mutterkorn, also die entölte feine Pulverform. — Der Wissenschaft halber haben Caesar und Loretz auch einmal Mutterkorn von Grashalmen gesammelt, welches, nach der Kellerschen Methode bestimmt, den hohen Cornutingehalt von 0,376 % ergab.

*Verfahren zur Darstellung der wirksamen Substanz des Mutterkorns;* von C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. D. R.-P. No. 87 098. Versuche haben ergeben, dass die wirksame Substanz von *Secale cornutum* in Aether löslich ist, in Petroleumäther dagegen nicht. Man extrahirt das Mutterkorn daher in der Weise, dass es zunächst durch Petroleumäther entölt

1) Handelsber. Sept. 1896.



und erst dann mittels Aether extrahirt wird. Oder man extrahirt zuerst mit Aether und fällt dann die wirksame Substanz aus der eingedickten Lösung durch Petroleumäther. Man erhält so ein gelbes, pulverförmiges Präparat.

Keller hat, wie bekannt, einen als Cornutin bezeichneten alkaloidartigen Körper im Mutterkorn aufgefunden, den er für den einzig wirksamen Stoff der wichtigen Droge hielt und der sich als identisch mit dem früher von Tanret isolirten Ergotin erwies. Aus diesem Cornutin nun hat C. Jacoby<sup>1)</sup> wiederum einen Körper isolirt, den er *Sphacelotoxin* nennt, und von dem er annimmt, dass er die specifische Wirkung des Keller'schen Cornutins bedingt. Das Sphacelotoxin hat die Formel  $C_{21}H_{22}O_9$  und besitzt in freiem Zustande nur geringe Haltbarkeit, so dass nach Jacoby's Ansicht das Keller'sche Cornutin vorläufig die beste Form der Anwendung von Sphacelotoxin darstellt.

Neue Studien über *Secale cornutum*, *Ergotin*, *Cornutin*, *Spasmodin* veröffentlichte C. C. Keller<sup>2)</sup>. Darnach wird das Alkaloid *Cornutin* dem Mutterkorn durch Aether ohne weiteres entzogen, ein Umstand, der auf das Vorhandensein freien oder nur sehr locker gebundenen Alkaloids in der Droge schliessen lässt. Auch Kobert hatte diese Extrahirbarkeit des Alkaloids durch Aether bereits erkannt. Zur Darstellung des Alkaloids verfährt Keller wie folgt: Trockenes Mutterkornpulver wird durch Petroläther entfettet und mit Aether so lange erschöpft, bis die abtropfende Flüssigkeit durch salzsäurehaltigen Aether nicht mehr getrübt wird. Der Auszug wird mit salzsäurehaltigem Aether versetzt, worauf das Hydrochlorid des Alkaloids ausfällt. Ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden. Der Niederschlag wird gesammelt und mit Aether ausgewaschen, darf aber nicht getrocknet werden, da er sich hierbei theilweise verändert. Zur Gewinnung des Alkaloids wird das noch feuchte Hydrochlorid in Wasser gebracht, durch gelindes Erwärmen vom Aether befreit und gelöst. Die Lösung wird filtrirt und mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt. Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, abgepresst und im Exsiccator im Dunkeln getrocknet. Das Alkaloid stellt dann ein weisses oder schwach grau gefärbtes, amorphes Pulver dar, das in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Um Krystalle zu erhalten, spült man das noch ätherfeuchte Hydrochlorid mit Aether in einen Scheidetrichter und setzt eine genügende Menge 5%iger Natronlauge hinzu, worauf das Alkaloid frei wird und in den Aether übergeht. Man wäscht die Aetherlösung mit Wasser, giesst sie durch ein mit Aether benetztes Filter und versetzt sie mit Petroläther, worauf sich zuerst eine dunkelgefärbte Masse abscheidet, während die überstehende Flüssigkeit wesentlich heller wird. Letzterer Theil der Lösung hinterlässt beim Verdunsten gelbgefärbte, krystallinische Krusten,

1) durch Pharm. Ztg. 1896.

2) Schweiz. Wochenschr. für Chemie u. Pharm. 1896, No. 8.

welche aus heissem, absolutem Alkohol auskrystallisirt werden können. Auch aus dem dunkelgefärbten Alkaloid kann noch ein Theil krystallisirt erhalten werden. — Auch folgende Methode gab gute Resultate: Die ätherische Lösung des freien Alkaloids wird abdestillirt, worauf man den trockenen Rückstand in wenig Alkohol löst, die filtrirte Lösung mit dem dreifachen Vol. Aether und hierauf mit soviel Petroläther versetzt, dass eine theilweise Fällung eintritt. Es scheidet sich ein dunkler, in Alkohol mit grünlicher Farbe löslicher Körper aus, der etwas krystallinisches Alkaloid einschliesst. Die überstehende Lösung wird abgegossen, mit Petroläther bis zur starken Trübung versetzt und im Wasserbade bis zur Klärung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Alkaloids in Krystallform aus; man lässt die Mischung unter bisweiligem Zusetzen kleiner Mengen Petroläther einige Tage stehen, giesst die Flüssigkeit ab und reinigt das ausgeschiedene Alkaloid durch Umkrystallisiren aus kochendem, absolutem Alkohol. Aus den Mutterlaugen erhält man den amorphen Antheil des Alkaloids durch Ausfällen mit einem grossen Ueberschuss von Petroläther; die letzten noch in Lösung befindlichen Theile kann man durch Ausfällen mit salzsäurehaltigem Aether als Hydrochlorid gewinnen. Das aus Alkohol krystallisirte Alkaloid stellt feine, weisse Nadeln dar: aus einer verdünnten Lösung erhält man es in ansehnlichen Prismen. In Nadeln von mehreren cm Länge erhielt Keller das Alkaloid, wenn er es in Alkohol löste, die verdünnte Lösung mit Wasser bis zur leichten Trübung versetzte und mit Petroläther überschichtete. —

Eigenschaften des Alkaloids. Die alkoholische Lösung ist farblos und besitzt starke Fluorescenz. Das Alkaloid reagirt vollkommen neutral. Aus der ätherischen Lösung wird das Alkaloid durch Zusatz von Säuren als Salz abgeschieden. Das Hydrochlorat, Tartrat wie Citrat röthen blaues Lackmuspapier; in ihren wässrigen Lösungen treten auf Zusatz von Säure Fällungen von sauren Salzen ein. Auch durch Aetzalkalien wie Carbonate und sogar Bicarbonate der Alkalien entstehen in den wässrigen Lösungen der Salze Niederschläge, die in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löslich sind. Durch die gebräuchlichen sog. Alkaloidreagentien werden die Lösungen der Salze des Alkaloids gefällt. Das empfindlichste Reagens ist das Mayersche, mit welchem noch in Lösungen von 1 : 200 000 Opalescenz eintritt. Von den Farbreactionen ist es die mit Eisenchlorid, welches mit Alkaloid, das in concentrirter Schwefelsäure gelöst ist, eine intensive orangerothe Färbung giebt, die in Violettroth oder Braunroth übergeht. Bringt man in ein Uhrschildchen 1 cc conc. Schwefelsäure, überschichtet mit dem gleichen Volumen einer ätherischen Lösung, welche im cc 1 mg Alkaloid enthält, so entsteht in der (meist bläulichen oder violetten) Lösung nach Abdunsten des Aethers auf Zusatz eines Oxydationsmittels eine intensiv blaue Färbung. Die mit Eisenchlorid, Bromwasser und Fröhde's Reagens versetzten Lösungen färben sich allmählich grün. Am besten ver-

fährt man in der Weise, dass man das Alkaloid in 2—3 cc Eisessig löst, eine Spur Eisenchlorid hinzufügt und nun sorgfältig conc. Schwefelsäure zufließen lässt, so dass sich die beiden Flüssigkeiten nicht mischen. Es tritt dann an ihrer Berührungsstelle eine intensiv blaue Zone auf; nach einiger Zeit färbt sich die Eisessiglösung violett, die oberste Schicht der Schwefelsäure grünlich. Diese äusserst empfindliche Reaction gestattet den Nachweis des Alkaloids noch in sehr geringen Mengen Mutterkorn, indem man mit Aether extrahirt, das Hydrochlorid fällt u. s. w.

Unter „Cornutin“ im speciellen Sinne versteht Keller mit Gehe & Co. einen Körper, der sich aus dem Ergotin in bei der Herstellung durch Einwirkung der Reagentien bildet, also ein Umwandlungsproduct des Ergotins. Dieses Cornutin unterscheidet sich in seinen Salzen von Ergotin nur durch veränderte Löslichkeitsverhältnisse; im übrigen verhalten sich die Salze chemisch wie Ergotinsalze. Die angesäuerte alkoholische Lösung fluorescirt violettblau, die concentrirte wässrige Lösung wird durch Salzsäure gefällt, die Lösung in Eisessig giebt mit Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure den blauen Ring. Das Ergotin ist gegen Säuren so empfindlich, dass schon die Einwirkung von Citronensäure, namentlich in alkoholischer Lösung, genügt, um es theilweise in Cornutin überzuführen. Sehr wahrscheinlich liegt dieses eigenthümliche Verhalten des Ergotins der Thatsache zu Grunde, dass verschiedene Autoren im Mutterkorn mehrere Alkaloide aufgefunden. — Das Jakobj'sche „Sphacelotoxin“ hat Keller als alkaloidhaltig, also nicht als einen einheitlichen Körper erkannt. Völlig rein kann es nach seinen Versuchen dargestellt werden, wenn man den ätherischen Mutterkornauszug zuerst mit Salzsäure ausfällt, das Ergotinhydrochlorid abfiltrirt und das klare Filtrat mit alkoholisirtem Kaliumhydroxyd versetzt. Es entsteht dann ein gelber Niederschlag, der in Wasser leicht löslich ist; aus dieser Lösung fällt verdünnte Salzsäure das Sphacelotoxin aus, welches dann durch Lösen in Aether, Ausfällen mit Petroläther u. s. w. weiter gereinigt werden kann. Dass dieser Körper der Träger der Mutterkornwirkung nicht sein kann, geht nach Keller schon aus der Thatsache hervor, dass er infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren weder im Infusum Secalis cornuti noch in irgend einem Extractum Secalis cornuti vorhanden sein kann; einzig die Tinctura Secalis cornuti enthält geringe Spuren von Sphacelotoxin.

Das Sphacelotoxin wurde in Gaben von 0,04—0,08 g verabreicht; doch sollen auch Dosen von 0,1 g ohne Bedenken gegeben werden können, also ein Quantum, das ungefähr 300 g kräftigem russischen Mutterkorn entspricht. Es ist nicht daran zu zweifeln, dass das Sphacelotoxin seine Wirkung einem Alkaloidgehalte zu verdanken hatte, insofern als Blutdruckerhöhung und Uteruscontraction in Betracht kommen; die beobachtete Gangränbildung aber ist auf Rechnung des Sphacelotoxins zu schreiben, dem Ärzte aber im höchsten Grade unerwünscht. Kobert hat schon längst

nachgewiesen, dass Aether dem Mutterkorn ausser Oel und Alkaloid auch kleine Mengen von Sphacelinsäure entziehe; er hält denn auch wohl mit Recht das Jacob'sche Sphacelotoxin für nichts anderes als Sphacelinsäure, verwirft die neue Benennung und warnt vor Anwendung dieses Stoffes zu therapeutischen Zwecken, da sie mit Gefahren verbunden sei und Mutterkornbrand hervorrufen könne. — Derjenige Bestandtheil, welchem das Mutterkorn seine blutstillende Wirkung, seinen contrahirenden Einfluss verdankt, ist das Mutterkornalkaloid, welches zuerst von Tanret in reinem Zustande dargestellt und „Ergotin“ benannt worden ist. Den Namen „Cornutin“ zieht Keller aus practischen Gründen vor, weil diese Bezeichnung sich in ärztlichen wie pharmaceutischen Kreisen eingelebt hat.

#### Geraniaceae.

*Erodium cicutarium* wird neuerdings in Russland von L. V. Komorowitsch<sup>1)</sup> bei Gebärmutterblutungen und übermässigem Monatsflusse sehr gerühmt. Da viele Geraniaceen reichlich Gerbsäure enthalten, wäre zuerst an solche als actives Princip zu denken; doch scheint nach den Mittheilungen des russischen Autors die Möglichkeit einer directen zusammenziehenden Wirkung auf die Muskelfasern der Gebärmutter nicht ausgeschlossen. Von der Gattung *Geranium* unterscheidet sich *Erodium* durch die bei der Reife schraubenförmig zusammengedrehten Grannen der Klappen; von anderen *Erodium*arten ist *E. cicutarium* durch die sitzenden, fiederspaltigen und eingeschnitten gesägten Blattabschnitte verschieden. Man soll eine concentrirte Abkochung (1:12) esslöffelweise zweistündlich geben.

Die in Kaschmir als Färbematerial benutzte Wurzel von *Geranium maculatum*, einer Species vom Himalaya, wo sie in der Seehöhe von 7000—11000 Fuss vorkommt, enthält nach der Analyse von J. J. Hummel<sup>2)</sup> keinen eigenthümlichen Farbstoff. Nach Henry R. Procter enthält sie 25,7 % Gerbstoff, 17,8 % lösliche, nicht gerbende Materien, 43,0 % vegetabilische Faser und nicht lösliche Materien und 13,5 % Wasser. Als Gerbematerial scheint sie der neuerdings in Amerika sehr gerühmten Canaigrewurzel von *Rumex hymenosepalus* völlig gleichwerthig.

#### Gramineae.

Die *Pilzkrankheiten afrikanischer Getreidearten* unterzog P. Hennings<sup>3)</sup> einem eingehenden Studium. Zu den wichtigsten Getreidearten, die im tropischen Afrika cultivirt werden, gehören die verschiedenen Varietäten der Durra (*Andropogon Sorghum* L.), der Reis (*Oryza Sativa* L.), der Mais (*Zea Mays* L.), der Dughn oder Negerhirse (*Pennisetum spicatum* L.), sowie Korakan (*Eleusine coracana* Gärtner.) Gerste und Weizen gedeihen im tropischen.

1) Wratsch 1896, No. 9.

2) Kew Bull. No. 109, 80.

3) Notizbl. des Kgl. bot. Gartens u. Museums zu Berlin 1896, No. 4.

Afrika bekanntlich nicht mehr. In ähnlicher Weise wie unsere heimischen Getreidearten sind auch die afrikanischen den verschiedenartigsten Pilzkrankheiten mehr oder weniger unterworfen. Ganz besonders haben die verschiedenen Culturformen des Sorghums durch mannigfache Krankheiten zu leiden. Am verheerendsten treten hier, ebenso wie bei uns, die Brand- und Rostkrankheiten auf. Würde man das Saatkorn mit Kupfervitriol-lösung entsprechend beizen, so dürften hierdurch zweifellos vorzügliche Resultate erzielt werden. Allerdings wird die Negerhirse meist nur von den Eingeborenen als Getreide angebaut, welche aus der Frucht ihr Brot und Pomebier bereiten, selten dürfte sie Europäern dort zur Nahrung dienen. In der Abhandlung werden die wichtigsten Krankheiten afrikanischer Getreidearten beschrieben.

*Agropyrum repens*. John Moberger und Ernst Källström<sup>1)</sup> geben eine Beschreibung des Baues von *Rhizoma Graminis* und den dafür substituirten Rhizomen von Gramineen und Cyperaceen, nämlich denen von *Cynodon Dactylon* Rich. (*Panicum Dactylon* L., *Digitaria stolonifera* Schrad.), *Carex arenaria* L. und *Carex disticha* Huds. (*C. intermedia* Good.). Es geht daraus hervor, dass man auch, wenn die Wurzel von *Agropyrum repens* Pal. (*Triticum repens* L.) in zerschnittenem Zustande vorliegt, durch mikroskopische Untersuchung leicht Gewissheit darüber erhalten kann, ob eine Substitution stattgefunden hat. Als hauptsächlichste eigenthümliche Kriterien der vier Rhizome sind folgende hervorzuheben: Die Oberhaut zeigt übereinstimmenden Bau bei Rhiz. Graminis und Rh. Cynod. Dact., indem bei beiden lange und kurze Epidermzellen abwechseln; doch sind sie bei der echten Queckenwurzel doppelt so gross wie bei Rhiz. Cynodontis. Bei den beiden Carexarten sind die Oberhautzellen alle gleich gross und mit dünnen, wellenförmigen Wandungen versehen. Bei Rhiz. Graminis und Cynod. ist eine Hypodermis vorhanden, die bei den Carexrhizomen fehlt. Die Mittelrinde besteht aus dünnwandigem Parenchym, dessen Zellen bei Rh. Graminis und Rh. Caricis distichae ohne Inhalt sind, bei Rh. Cynod. wenige oder sehr kleine Stärkekörnchen enthalten; bei *Rhizoma Caricis arenariae* finden sich mehrere Gruppen von Zellen, die ein braunes Sekret einschliessen. Bei *Car. disticha* sind gewisse Zellen in der Mittelrinde verdickt und verholzt, der innere Theil besteht jedoch aus einem lacunösen Parenchym. Besonders charakteristisch für die Queckenwurzel sind die kleinen Gefässbündel in der Mittelrinde, die bei den anderen Rhizomen gewöhnlich fehlen. — Das beste Kriterium bildet die Verschiedenheit der Grösse und Form der Endodermiszellen. Diese messen bei Rhiz. Graminis 24—30, bei Rhiz. Cynod. 20—24, bei Rhiz. *Car. arenariae* 8—14 und Rhiz. *Car. distichae* 10—12 Mikrom. Bei allen Rhizomen findet sich innerhalb der Endodermis ein zusammenhängender Holzring, der bei Rhiz. Cyn.

1) Nord. farmac. Tidskr. 1896, 114.

sehr dick ist und aus bis zu 12 Reihen stark verdickter Holzzellen besteht, bei den übrigen sind gewöhnlich nur 3—4 Zellreihen vorhanden. Die Gefässbündel im Centralcylinder sind bei Rhiz. Gram., Cynod. und Car. distichae geschlossen, kollateral; Rhiz. Car. arenariae hat in der Peripherie kollaterale Stränge, im Centrum concentrische. Bei den Carex-Rhizomen ist im Centrum Markgewebe vorhanden, das bei Carex disticha aus leeren Parenchymzellen und grossen Luftgängen besteht. Bei beiden Gramineen ist das Mark resorbiert. Die wenigen rückständigen Zellen sind bei Rhizoma Graminis ohne Inhalt, bei Cynodon Dactylon mit sehr kleinen einfachen Stärkekörnern gefüllt. Für die Identificirung gepulverter Queckenwurzel sind die charakteristischen Endodermiszellen und die Abwesenheit von geformtem Zellinhalte entscheidend. Färbt sich das Pulver unter dem Mikroskope blau, sind stärkehaltige Beimengungen vorhanden; Pulver von Rhiz. Graminis färbt sich mit dem Reagens gelb.

Das indische Futtergras, *Andropogon Sorghum*, soll, wenn es infolge mangelnden Regens im Wachsthum gehindert wird und vertrocknet, sich für Rindvieh toxisch erweisen. Man hat ihre giftige Wirkung auf die Anwesenheit eines Pilzes oder eines Insectes bezogen; doch lehrte die Untersuchung der Halme, dass in diesen und besonders an den Knoten der Halme eine Menge weisser Krystalle vorhanden war, die sich bei chemischer Untersuchung als Kalisalpeter erwiesen, von dem in 500 g der Pflanze 75 g vorhanden sein können. Dass Kaliumnitrat bei Kühen deletere Wirkung haben kann, ist keinem Zweifel unterworfen. Die enorme Bildung von Kaliumnitrat in dieser Pflanze lässt die Frage aufwerfen, ob nicht die Pflanze auf trockenem Boden cultivirt werden könne, um sie zur Salpetergewinnung auszunutzen<sup>1)</sup>.

*Analysen tropischer Futtergräser (Andropogon pertusus, A. caricosus, Chloris barbata, Panicum colonum, P. prostratum)* veröffentlichte F. Watts<sup>2)</sup>.

*Bambusa arundinacea.* Die in den Knoten des Bambusrohres enthaltenen, unter dem Namen *Tabáschir* oder *Tebáschir* bekannten Ablagerungen, die noch jetzt in Ostindien und Persien als ein werthvolles Medikament gelten und mit dem Glauben an wunderbare Wirkungen auch nach Westindien importirt sind, hat neuerdings Walter H. Ince<sup>3)</sup> einer neuen chemischen Untersuchung unterworfen. Die alte Angabe Vauquelin's, dass es aus 60 % Kieselsäure und 30 % kohlensaurem Kalium bestehe, ist dadurch nicht völlig bestätigt; vielmehr ist der Kieselsäuregehalt, wie auch Tonningen schon 1860 an einem Product aus Java constatirte, weit grösser. Bei drei von Ince untersuchten Proben betrug der Gehalt an Kieselsäure 89,77—90,45—91,69, während der Gehalt an Kalk nur 0,725—3,81 betrug und sich niedriger als der Kaligehalt (1,524—4,332) stellte. Uebrigens wurde das Product be-

1) Ind. Agricultur. Ledger 1896, No. 26.

2) Bull. Kew Gard. 1896,

No. 113. 114.

3) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1339, 141.

reits im Mittelalter vielfach verfälscht. Die nach Achundow noch jetzt in Persien übliche Verwendung als Antacidum kann nur bei grossen Dosen Erfolge geben.

*Leptochloa chinensis* (Roth) Nees. Ein noch wenig bekanntes Nährgras Ostafrikas hat von Wissmann im Hintergrunde von Usagara gesammelt und dem Berliner bot. Museum übersandt. Es wurde, wie A. Engler und K. Schumann<sup>1)</sup> mittheilen, von Letzterem als *Leptochloa chinensis* (Roth) Nees. bestimmt. Bei der Hungersnoth haben die Eingeborenen von den winzig kleinen Samen der Pflanze gelebt, welche durch Reiben der Aehren zwischen den Fingern gesammelt werden. Durch Zerkleinern und Kochen entsteht ein voluminöser Brei, der nicht schlecht schmecken soll. Das einjährige, flachblättrige Gras entwickelt nach Art unserer Panicum-Unkräuter einen Büschel 8—9 dm hoher Halme, deren etwa 2 dm lange Rispe etwa 1 dm lange Aehren trägt, an welchen 1,5 mm lange, zusammengedrückte Aehrchen stehen, die 1—2 nur etwas über 0,5 mm lange Früchte tragen. Die Gattung *Leptochloa* gehört zur Verwandtschaft der Gattung *Eleusine*, deren Art *E. Coracana* Gärtn. in den Tropen als Brotfrucht cultivirt wird. *L. chinensis* findet sich in Centralafrika, in Usambara und Usagara vorzugsweise auf Culturland; sehr verbreitet ist sie im tropischen Asien, auch in Japan und Australien; höchstwahrscheinlich ist sie vom tropischen Asien nach Ostafrika gelangt.

*Oryza*. Bezüglich der Haltbarkeit von Samen ist eine *Untersuchung von hundertjährigem Reis* von Interesse. Der Reis war nicht geschält, sehr dunkel, von rothbrauner Farbe, im Innern hornartig, beim Kochen aber nicht abweichend von gewöhnlichem Reis. Ein Theil der Körner, etwa 15 %, der wahrscheinlich den im Cochinchinareis häufig vorkommenden rothen Körnern entspricht, hatte dunkelvioletten Färbung, ein geringer Antheil entsprach den gelben Körnern, die man von einer Krankheit herleitet. Nach Balland's Untersuchungen<sup>2)</sup> besteht die wesentliche Differenz des hundertjährigen Reis in dem geringen Gehalt von Fett, während die übrigen Bestandtheile weniger abweichen; in den weissen und rothen Körnern ist nach 100 Jahren weniger Fett enthalten, als in den fettarmen gelben Körnern heutiger Ernten.

Die *Krankheit des Zuckerrohrs*, welche durch den Pilz *Trichosphaeria sacchari* hervorgerufen wird und in Westindien bekannt und heimisch ist, ist auch in British Guyana in besorgniserregender Weise aufgetreten. Der Zuckersaft ist zwar qualitativ nicht schlechter als der des gesunden Rohres, doch ist die Ausbeute an Zucker erheblich geringer. Das einzige bis jetzt bekannte Mittel gegen das Umsichgreifen der Krankheit besteht im Verbrennen der von dem Pilze befallenen Pflanzen<sup>3)</sup>.

1) Notizbl. bot. Garten Berlin 1896, No. 5.

2) Compt. rend. 122,

No. 14.

3) Bull. Royal Garden Kew. 1896, No. 118—114.

**Haloragaceae.**

*Gunnera chilensis* Lam. Als *Palo Panguy* oder als *Raiz Panguy* verwendet man in Chile die in Scheiben geschnittene dicke Wurzel der *Gunnera chilensis* Lam., einer sehr ansehnlichen, im Habitus an Rheum erinnernden Pflanze, die auch bei uns in Gärten oft zu finden ist. Technisch wird sie ihres Gerbstoffgehaltes wegen benutzt. Die zerriebenen Blätter der Pflanze finden als Mittel gegen Fieber zu kühlenden Umschlägen Anwendung. Die C. Hartwich<sup>1)</sup> vorliegende Droge, das *Palo Panguy*, bildet durch das Trocknen unregelmässig verbogene Scheiben der Wurzel, die bis 13 cm im Durchmesser haben und bis 3 cm dick sind. Die Farbe ist ein fahles Braun. Auf den Flächen treten die unregelmässig verlaufenden Gefässbündel deutlich hervor. Das Gewebe der Scheiben besteht aus ziemlich grosszelligem Parenchym, die Zellen enthalten Gerbstoff, Oxalatdrusen, sonst Stärkemehl in länglichen Körnchen, die bis 42 mm lang, bis 28 mm breit sind. Das eine abgerundete Ende lässt einen Spalt erkennen, das entgegengesetzte Ende, an dem der Leukoplast gesessen hat, ist in verschiedener Weise unregelmässig abgestutzt. Kleinere Körnchen sind rund, alle lassen Schichtung deutlich erkennen. Der Gerbstoffgehalt der Droge beträgt 9,34 %. Weicht man die Stücke in Wasser ein, so bemerkt man darauf grüne Flecke, von einer Alge (*Nostoc Gunnerae* Reinke) herrührend, die in Höhlungen der Wurzel lebt, welche zu charakteristischen oberflächlichen Drüsen in Beziehung stehen.

**Hamamelidaceae.**

Mit seinen Untersuchungen über *Liquidambar* und *Storax* hat J. Moeller<sup>2)</sup> nicht nur die Frage der Bildung des letzterwähnten wichtigen Productes zur Lösung gebracht, sondern auch Irrthümer und fehlerhafte Angaben beseitigt. Die Resultate der Arbeit, welche sich auf umfangreiches Material stützen, sind in grossen Zügen folgende: *Liquidambar orientalis* Mill., welcher den *Storax* der Apotheken liefert, kommt in grösseren Waldbeständen nur in der kleinasiatischen Landschaft Karien (Vilajet Aidin im District Mutesche) vor. *Liquidambar styraciflua* Tr., die Stammpflanze des „Sweet gum“ der Amerikaner, ist durch das ganze östliche Gebiet der Vereinigten Staaten von Nordamerika, in Mexiko und Centralamerika verbreitet und auch in Südchina und auf Formosa durch Varietäten vertreten. — Bei der Gewinnung des *Storax* wird in folgender Weise verfahren: Kräftige gesunde Bäume werden in der Zeit des lebhaftesten Wachstums (Juli—September) durch Einschnitte in vier Quadranten getheilt, und jährlich wird ein Viertel des Stammumfanges geschält, indem mit einem scharfen Instrumente band-

1) Zeitschr. d. allg. Oest. Apoth. Vereins 1896.

2) ebenda 1896, No. 1 und 3.



artige Streifen der ganzen Länge nach „bis zur inneren weichen Stelle“ abgelöst werden. Dieses aus Borke und lebender Rinde bestehende Material wird mit Wasser ausgekocht und darauf ausgepresst. Der abgepresste und vom Wasser völlig befreite Storax wird in Fässern oder Blechdosen versendet. Die Pressrückstände kommen getrocknet als Cort. Thymiamati in den Handel. In Triest wird aus diesem Product der bekannte *Styrax Calamitus* hergestellt. — Der Balsam von *Liquidambar styraciflua* L. wird weder in grösserem Maassstabe gesammelt, noch dargestellt und ist im Handel kaum erhältlich. Vor Jahresfrist hat C. Mohr die rohe Art seiner Gewinnung beschrieben: Die Bäume werden einige Fuss über dem Boden in einem etwa 8 Zoll breiten Gürtel vollständig der Rinde und eines Theiles des Splintholzes beraubt. Erst einige Zeit nach der Verletzung erfolgt die Absonderung des Balsams; in dicken, wasserhellen Tropfen quillt der Balsam zwischen Rinde und Holz hervor und erstarrt allmählich. — Gesunde unverletzte Bäume beider *Liquidambar*arten enthalten keinen Balsam; dieser entsteht vielmehr erst nach der Verletzung der Pflanzen. Die Gewinnungsweise beider Storaxarten giebt weder über den Ort, noch über die Art der Entstehung des Balsams genügenden Aufschluss. Um Anhaltspunkte für die Lösung dieser wichtigen Fragen zu gewinnen, untersuchte Moeller zunächst die Cort. Thymiamati. Diese Droge enthält sowohl Spähne des Holzes wie der Rinde von *Liquid. orientalis* in annähernd gleicher Menge; beide Elemente müssen also zugehörige Bestandtheile der Pressrückstände sein. Die Untersuchung der Holztheile ergab, dass deren Gewebe grosse Lücken aufweisen, welche durch vollständige Zerstörung ganzer Gruppen von Holzelementen entstanden sind. An anderen Stellen sind die Verdickungsschichten der Holzfasern verschwunden und nur die primären Membranen sind — stark gebräunt — zurückgeblieben. Diese „rückschreitende Metamorphose“ des Holzes konnte Möller in der Droge regelmässig beobachten. Das Studium der Rindentheile von Cort. Thymiamati lieferte nur indirecte Aufschlüsse, indem sich Anhaltspunkte für die Möglichkeit der Entstehung des Balsams im Rindengewebe nicht ergaben. Bei der Prüfung lebender, vorher unverletzter Zweige beider *Liquidambar*arten fand Verfasser, dass weder Holz noch Rinde eine Spur von Balsam enthalten. Wurden dagegen im Laufe des Sommers Verletzungen der Zweige des Storaxbaumes durch Einschnitte in verschiedener Form und Richtung vorgenommen oder die Zweige mehr oder weniger energisch mit dem Hammer geklopft, so zeigte sich unterhalb der Wunde oder der gequetschten Stelle Bräunung des Holzkörpers und in gewisser Entfernung des Cambiumringes hatten sich concentrisch angeordnete rundliche Gewebelücken gebildet, welche klare, farblose, stark lichtbrechende Tropfen enthielten. In einen durch anhaltende Reibung affizirten Zweige waren drei Reihen solcher Balsamlücken im Holzkörper entstanden. Sie werden schizogen angelegt und entwickeln sich lysigen weiter. Holz-

elemente aller Art fallen der Zerstörung anheim und verschwinden spurlos; am längsten widerstehen die Markstrahlzellen. Die Rinde war an den Verletzungsstellen anatomisch kaum verändert worden und enthielt keinen Balsam. Die Borke war zum Theil von Balsam durchtränkt, der aber nicht dort entstanden sein konnte, wo er sich vorfand, sondern durch eine nicht erkennbare Spalte an die Oberfläche getreten sein musste, um von hier aus in die abgestossene Borke einzudringen. Ganz ähnliche Verhältnisse fand Moeller in dem Material von *L. styraciflua*. Auch hier zeigte sich, dass die Rinde an der Balsambildung nicht betheiligt ist, dass diese vielmehr durch Verletzungen verschiedener Art innerhalb des Holzkörpers ausgelöst wird. Der Storax sowohl, wie der „Sweet gum“ sind demnach pathologische Producte des Holzes, deren Entstehungsweise um so grössere Beachtung verdient, als ein Analogon in der pathologischen Pflanzenphysiologie bisher nicht bekannt ist.

Ueber *Reinigung und Löslichkeit von Styrax liquidus* hat F. Evers<sup>1)</sup> Erfahrungen mitgetheilt, welche von besonderem Werth für die pharmaceutische Praxis sind. Wenn man nach Angabe des Arzneibuches 10 Th. Rohstorax mit 10 Th. Weingeist erwärmt, so geht nur ein Theil desselben in Lösung, der andere wird emulgirt. Beim Erkalten trennt sich die Flüssigkeit in zwei trübe Schichten, welche durch Filtrirpapier nur unvollkommen filtriren. Das Filtrat hinterlässt je nach dem Wassergehalte des Rohproductes 56 % und weniger Abdampfungsrückstand. Wäscht man dagegen den Filtrerrückstand noch mit etwa 20–30 Th. Weingeist nach, so erhält man im Ganzen 64,5 % Abdampfungsrückstand. Wenn man den Rohstorax in der drei- bis vierfachen Menge heissem Weingeist löst, die Lösung heiss filtrirt, so erhält man dasselbe Resultat und kommt dabei schneller zum Ziele. Nach den vom Verf. bei zahlreichen Reinigungen unzweifelhaft reiner und guter Handelswaare gemachten Beobachtungen ist die Forderung des Arzneibuches von mindestens 70 % Ausbeute auf mindestens 60 % des (wasserhaltigen) Rohproductes zu reduciren. Der auf dem Wasserbade entwässerte Rohstorax giebt bei der Behandlung mit einem gleichen Theile Weingeist etwa 84–86 % Ausbeute. Die Entwässerung des Storax gelingt im Wasser- oder Dampfbade nur schlecht. Da jedoch ein unvollkommen entwässerter Storax mit Weingeist eine schwer filtrirende Lösung giebt, so ist, wenigstens bei der Reinigung grösserer Mengen, die Entwässerung bei 100° vorzunehmen. Der Wasserverlust des Rohstorax, einschliesslich flüchtiger Substanzen, betrug bei 32 verschiedenen Storaxsorten 17,4 bis 25,8 %. Der vollkommen entwässerte Storax bildet eine dunkelbraune, in ganz dünner Schicht wenig trübe Masse, in welcher schwarzbraune Harzpartikelchen (Kautschuk?), Rindenstückchen und Sand in geringer Menge vertheilt sind. Wird die noch etwas warme Masse in der

1) Pharm. Ztg. 1896, 245.

gleichen Menge Weingeist gelöst und durch ein ziemlich feinesmaschiges Sieb gegossen, so bleiben die vorher erwähnten Unreinigkeiten auf letzterem zurück. Die Kolatur giebt beim Eindampfen einen fast klaren dunkelbraunen Balsam. Wird die Lösung jedoch, wie das Arzneibuch vorschreibt, vor dem Eindampfen filtrirt, so hinterbleibt auf dem Filter ein nicht unerheblicher Rückstand, der nach dem Auswaschen mit Weingeist ein graues Pulver darstellt. Dieser Rückstand besteht nach Verf. nicht aus werthlosen Verunreinigungen, sondern vielmehr aus einem im Rohstorax zu 6,2—9,8 % enthaltenen, wesentlichen Bestandtheil (wahrscheinlich ein Harzester der Zimmtsäure) und ist in 91 %igem und stärkerem Weingeist fast unlöslich, ebenso in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther. In verdünnter Kali- oder Natronlauge und in Natriumcarbonatlösung löst er sich dagegen beim Erwärmen fast vollständig zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, aus welcher er durch Säuren wieder als graues Pulver ausfällt. In gereinigtem Storax löst er sich in reichlicher Menge beim Erhitzen auf. — Die Forderung des Arzneibuches bezüglich der Löslichkeit des gereinigten Storax ist so zu präcisiren, dass sich derselbe in Weingeist, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff im Verhältniss von 10:7 bis 10:12 klar löse, dass die Lösung bei grösserem Zusatze dieser Lösungsmittel wieder trübe werde. Der Grund für das Trübwerden bei grösserem Zusatz der Lösungsmittel ist darin zu suchen, dass das gereinigte Präparat immer noch einen Theil des oben erwähnten Harzesters enthält. Wenn man nämlich entwässerten Storax heiss filtrirt, das Filtrat mit gleichem Theile Weingeist vermischt, von dem ausgeschiedenen Harzester abfiltrirt und eindampft, so löst sich der Verdampfungsrückstand in mehr als 1—1,2 Th. Weingeist trübe. Filtrirt man wiederum und dampft das Filtrat wieder ein, so löst sich auch dessen Rückstand in mehr als 1—1,2 Th. Weingeist trübe. Man kann so noch wiederholt verfahren, ohne einen in jedem Verhältniss mit Weingeist klar mischbaren Balsam zu erhalten. Der Harzester wird also nicht vollständig vom Weingeist ausgefällt.

Auch zur *Prüfung des Storax* lieferte F. Evers<sup>1)</sup> einen werthvollen Beitrag. Die Vorschriften des Arzneibuches sind darnach ganz unzureichend; ein mit 10—20 % Terpenthin verfälschter Storax hält die Proben des Arzneibuches vollständig aus. Die Bestimmung des specifischen Gewichts — und zwar bei 100° (analog dem Verfahren von E. Königs zur Prüfung des Butterfettes) — ist von grösstem Werthe für die Erkennung von Verfälschungen; alle fremden Zusätze wie Terpenthin, Colophonium, Fette, Oele vermindern das specifische Gewicht. Die Probe ist mit dem gereinigten Storax vorzunehmen und letzterer zuvor behufs Entfernung noch vorhandenen Weingeistes etwa 3 Stunden im Wassertrockenschrank (bei 100°) zu erhitzen. Die Ablesung des specifischen Gewichtes erfolgt erst, wenn der Storax in seiner

1) Pharm. Ztg. 1896, 680.

ganzen Masse die Temperatur von  $100^{\circ}$  erreicht hat. Um dieses zu befördern, empfiehlt es sich, die — bei  $100^{\circ}$  justierte, mit Scala für die specifischen Gewichte von 1,095—1,120 versehene — Spindel einige Male vorsichtig in dem Storax auf und nieder zu bewegen. Das specifische Gewicht des gereinigten Storax schwankt zwischen 1,109 und 1,114. Das specifische Gewicht des rohen entwässerten und nur durch Absitzenlassen in der Wärme geklärten Storax ist etwas höher. Ein Zusatz von 10 % Terpenthin erniedrigt schon wesentlich das specifische Gewicht. Gereinigter Storax, dessen specifisches Gewicht bei  $100^{\circ}$  unter 1,107 liegt, ist zum mindesten verdächtig. Liegt das specifische Gewicht unter 1,104, so muss die Waare als verfälscht zurückgewiesen werden. — Evers führt weiterhin folgende Proben aus: Ammoniakprobe. 5 Tropfen des in der Wärme verflüssigten, gereinigten Storax werden in 5 Tropfen Weingeist gelöst und dann mit 3 cc Ammoniakflüssigkeit geschüttelt. Es bildet sich nur ein geringer Schaum, der kaum die Hälfte des Volumens der Flüssigkeit ausmacht und nach kurzem Stehen zerfällt. Die Flüssigkeit gelatinirt nicht. Storax, welcher mit Terpenthin, Colophonium oder fettem Oel verfälscht ist, bildet bei dieser Probe einen starken Schaum, welcher das doppelte bis fünffache Volumen der Flüssigkeit ausmacht und bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen noch nicht zerfällt. Ein Gelatiniren der Flüssigkeit wurde nicht beobachtet. Die Ammoniakprobe kann auch mit dem nicht entwässerten Rohstorax vorgenommen werden. — Geruchprobe. Werden einige Gramm des gereinigten Storax mit einer hinreichenden Menge Petroleumäther in einer Reibschale verrieben, und wird die klar abgegossene ätherische Lösung in einer flachen Schale (Uhrglas) auf dem Wasserbade zur Verdampfung des Petroleumäthers erhitzt, so soll der Rückstand rein aromatisch, nicht terpenthinartig riechen. — Salpetersäureprobe. Wird ein Tropfen des gereinigten Storax auf eine weisse Porzellanfläche gestrichen und mit einem Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1,38—1,40) in Berührung gebracht, so soll der Balsam an der Berührungsstelle eine schmutziggrüne Färbung annehmen. Mit Terpenthin verfälschter Balsam wird bei dieser Probe intensiv blau; einzelne fremde Harze oder Gummiharze geben braune oder braunrothe Färbungen. — Verf. hat auch Versuche zur zuverlässigen Ermittlung der Säure-, Verseifungs- und Jodzahl angestellt, welche Bestimmungen neben vorstehenden Prüfungen in streitigen Fällen auszuführen von Werth sind. Verwendet man zur Ermittlung obiger Zahlen den nach der Arzneibuchvorschrift gereinigten Storax, der zur völligen Entfernung des Weingeistes noch 3 Stunden im Wassertrockenschranke erhitzt worden ist, so erhält man bei genauer Befolgung derselben Methode auch recht übereinstimmende Zahlen. Die Bestimmungen werden am besten wie folgt ausgeführt: Säurezahl: Etwa 1 g gereinigter Storax wird in 30—50 cc Weingeist unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten titirt man unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit  $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge bis zur deutlichen Rothfärbung. —

Verseifungszahl: ca. 1 g gereinigter Storax wird mit 25 cc titrierter, alkoholischer, ca.  $\frac{1}{2}$ -Normalkalilauge in einem K lbohen mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade 5 Stunden lang erhitzt. Da besonders gegen das Ende der Verseifung leicht Siedeverzug eintritt, legt man eine Platinspirale in die Flüssigkeit. Nach der Verseifung lässt man erkalten, fügt 25 cc Weingeist hinzu und titirt unter Zusatz von Phenolphthale n den Kali berschuss mit  $\frac{1}{2}$ -Normalsalzsäure zurück. (Die Esterzahl ist die Differenz aus Verseifungs- und Säurezahl.) — Jodzahl: ca. 0,8—1 g gereinigter Storax wird in einer ca. 300 cc fassenden Flasche mit Glasstöpsel in 10 cc Weingeist gelöst und mit 40 cc mit  $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatl sung titrierter Hübl'scher Jodlösung (hergestellt durch Zusammen-giessen von gleichen Theilen alkoholischer 5-volumprocentiger Jodlösung und alkoholischer 6-volumprocentiger Sublimatlösung, welche Mischung vor dem Gebrauche mindestens 12 Stunden stehen muss) versetzt. Die Mischung lässt man unter häufigem Umschütteln 24 Stunden (gesch tzt vor den Sonnenstrahlen) stehen. Darauf setzt man unter Umschütteln 15 cc 10 %iger wässeriger Jodkaliumlösung und 150 cc Wasser zu und titirt das ungebundene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatl sung zurück, indem man letztere bis zur Entfärbung zusetzt und den Thiosulfat berschuss unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator mit  $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung zurücktitirt. Bei diesem Verfahren ist darauf zu achten, dass der Balsam sich durch das Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Jodkaliumlösung und Wasser nicht in Klumpen zusammenballt, welche Jod einschliessen und so der Titration entziehen.

## Gefundene Werthe.

		Spec. Gew. bei 100°	Säurezahl	Vereifungs- zahl	Esterzahl	Jodzahl
Gereinigter Storax	Mittel	1,111	59,1	218,3	159,2	73,2
	Grenzzahlen	1,109 bis	56,0 bis	211,5 bis	149,0 bis	66,4 bis
		1,114	67,0	222,3	166,0	79,0
ger. Storax mit Zusatz von 10 % venet. Terpenthin . .		1,097	60,6	211,5	150,9	84,9
ger. Storax mit Zusatz von 10 % gewöhnl. Terpenthin .		1,098	64,4	198,2	138,8	91,1
ger. Storax mit 10 % einer Mischung aus Colophon und Ricinusoel . . . . .		1,103	63,1	202,6	139,5	79,9

## Hernandiaceae.

*Hernandia guyanensis* Aubl. ist nach Mittheilungen von Th. Peckolt<sup>1)</sup> ein 20 m hoher Baum mit glatten, länglich-ovalen, hängenden Blättern, schirmtraubenartigem Blütenstand und eiförmiger, gerippter, roth gefleckter Frucht. Der Splint des Stammes ist fest, rosenroth, von sellerieähnlichem Geruch und wird in Brasilien mit Brantwein erschöpft als Aphrodisiacum gebraucht. Das Decoct der Rinde wendet man bei Verwundungen mit vergifteten Pfeilen innerlich und äusserlich an. Die ölreichen Früchte dienen als Abführmittel.

## Iridaceae.

Ueber die *Safrancultur in Kashmir* verdanken wir W. R. Lawrence<sup>2)</sup> Mittheilungen. Seit alter Zeit ist der Safran von Kashmir bei den Hindus sehr geschätzt als Gewürz und Farbe, doch ist der Anbau, der früher einen wesentlichen Theil der Einkünfte des Staates bildete, infolge einer Hungersnoth, in der man die Crocuszwiebeln als Nahrungsmittel benutzte, sehr zurückgegangen. Die Pflanze blüht gegen Mitte October. Bei der Ernte pflückt man die ganzen Blüten. Diese trocknet man in der Sonne und entfernt dann aus diesen die drei orangerothern Narben, aus denen die beste Safransorte besteht. Der weisse Rest des Pistills wird besonders gesammelt und unter dem Namen Mongla verkauft. Die Blüten werden dann leicht mit Stöcken geklopft und gewannt, wonach man die ganze Masse in Wasser schüttet, auf dem die Blütenblätter schwimmen, während der Rest untersinkt. Der Bodensatz wird gesammelt, das Schwimmende getrocknet, nochmals mit Stöcken bearbeitet und ins Wasser geschüttet, und der Process nochmals wiederholt. Durch Mischen der Bodensätze wird ein noch hellerer Safran gewonnen, der den Namen Lacha führt.

Caesar u. Loretz<sup>3)</sup> wenden sich gegen die mehrfach aufgestellte Forderung, dass das Arzneibuch „nur einen von allen blassgelben Griffeln befreiten Safran zulasse“. Selbstverständlich ist ein nur aus braunrothen Narben bestehender Safran werthvoller; aber nach dem Wortlaut des Arzneibuches ist ein Gehalt des Safrans an Griffeln in dem Verhältniss, wie es die Natur ergiebt, zugelassen.

Als einen *Ersatz des Safrans* betrachtet F. Heim<sup>4)</sup> die Blüthe von *Tritonia aurea* Poppe (*Crocasma aurea* Pl., *Kabiana aurea* Klotzsch), in deren gesammtem Perianth die färbenden und aromatischen Bestandtheile des Safrans enthalten sind. Das Decoct dieser Blüthe ist von bedeutend intensiverer Farbe als das der Crocusnarben und besitzt einen starken Safrangeruch,

1) Pharm. Review 1896, No. 7.  
1896, No. 1345, 272.

3) Handelsber. 1896, Sept.

2) Pharm. Journ. Transact.  
4) Les nouv.

Remedès 1806, 25.

was auch Planchon bekannt sein musste, da er der Pflanze den Namen „Crococoma“ gab. Mit der Zeit oder nach längerem Kochen verliert der Aufguss sein Aroma, jedenfalls, weil sich das darin enthaltene ätherische Oel verflüchtigt. Die gelbe, färbende Substanz ist löslicher in verdünntem Alkohol und in alkalischen Flüssigkeiten, als in reinem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Benzin. Sie ist identisch mit dem Weiss'schen Crocin, dem im Safran enthaltenen Glykoside, welches in einen reducirenden Zucker: Crokose (Glykose?) und in Crocetin spaltbar ist. Wie im Safran scheint auch in den Tritoniablüthen eine theilweise Spaltung dieses Glykosides vor sich zu gehen, da der Aufguss geringe Mengen reducirenden Zuckers enthält, die beim Kochen mit verdünnten Säuren allerdings stark zunehmen. Ob der ätherische Auszug vom ätherischen Oel und von der färbenden Substanz befreit eine bittere Substanz giebt, analog dem farblosen, krystallinischen, bitteren Glykosid des Safrans, Namens Picrocrocetin, ist vom Verfasser nicht ermittelt worden. Das Gemisch des Oeles und des Farbstoffes nimmt in Wasser gelöst und fast bis zur Trockene eingedampft auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure eine blaue, später violette, endlich braune Farbe an, eine Reaction, welche auf einen der Xanthinreihe angehörenden Farbstoff (vielleicht Carotin) deutet. Die *Tritonia aurea* ist ein schönes Zwiebelgewächs des südlichen wie tropischen Afrikas, welches wegen seiner schönen Blüthen häufig angebaut wird. Nach Ansicht des Verfassers dürfte seiner Cultur im südlichen und westlichen Frankreich nichts im Wege stehen.

#### Labiatae.

*Lavandula*. Für den Anbau in den Vereinigten Staaten empfiehlt F. S. Clifford<sup>1)</sup> unter Hinweis auf die Culturen in England bei Mitcham und Hitchin besonders den *Lavendel*.

*Marrubium*. *Falscher Weichandorn* ist von E. M. Holmes<sup>2)</sup> beobachtet worden. Die Droge hatte vollständig das Aussehen von *Marrubium vulgare*, nur war der Geruch wenig aromatisch und der Geschmack nur wenig bitter. Bei näherer Betrachtung zeigte es sich, dass der Kelch nur fünf, leicht gekrümmte Zähne besass, während für *M. vulgare* ein 6—10zähliger, stark gekrümmter Kelch charakteristisch ist. Die weitere Bestimmung ergab *M. candidissimum*, welche Pflanze in Persien, Dalmatien, Italien und Rumelien häufig vorkommt. Als echtes *Marrubium* sollen ferner *M. alysson* L. und *M. peregrinum* L. ausgegeben werden.

*Mentha*. In der Gegend von Mitcham baut man 2 Varietäten der Pfefferminze, eine sogenannte „schwarze“ und eine „weisse“. Die schwarze ist eine härtere Pflanze und giebt eine grössere Ausbeute an Oel als die weisse und wird daher in grösserem

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, Juni, 469.  
No. 1329.

2) ebenda 1895.

Maassstabe angebaut als diese, während das Oel der weissen Spielart theurer und für gewisse Zwecke begehrter ist, als das der schwarzen. Manche Interessenten sind der Ansicht, dass in Wirklichkeit keine Unterschiede in den beiden Oelarten bestehen, indessen machen sich solche doch schon im Geruche bemerkbar. Die schwarze Varietät der *Mentha piperita* besitzt braunrothe Stengel, dunkelgrüne, nicht tief gesägte Blätter und wenig Blüthen, die weisse Spielart besitzt grüne Stengel, mehr lanzettliche, hellgrüne Blätter mit tieferem Rande, als jene; ihre Blüthen sind graulich und selten. Die schwarze Minze giebt auf die Tonne frisches Kraut eine Ausbeute von 8 Pfund Oel, die weisse gewöhnlich nur 3—4, selten 6 Pfund <sup>1)</sup>. (Ueber die Untersuchung dieser Oele siehe Aetherische Oele.)

Ueber japanische Pfefferminze, ihre Cultur und Verarbeitung berichtet J. E. Gerock <sup>2)</sup> nach einem von Asahiva im Japanischen Archiv der Pharmacie erschienenen Aufsätze. Die Pfefferminzpflanzen, die seit langer Zeit in China und in Japan zur Herstellung von ätherischem Oele verwendet werden, sind Culturvietäten, deren Stammspecies mit Sicherheit nicht mehr zu ermitteln ist. Jedenfalls ist die japanische Pfefferminze eine von der typischen *Mentha piperita* L. und ihren in Europa gezogenen Varietäten sehr verschiedene Pflanze, die ebenfalls, als Cultur-erzeugnisse, nirgends wild vorkommt. Sie steht in ihrer Form unserer *Mentha arvensis* L. näher und man mag dafür den von Malinvaud angewandten Namen *Mentha arvensis piperascens* adoptiren. Dieselbe wird in den nördlichen Theilen der grossen Insel Hondo (der Hauptinsel Japans), wo das Klima gemässigt ist und mit dem von Mitteleuropa verglichen werden kann, in den Provinzen Ohsin und Dewa gebaut, wie es scheint aber nirgends in eigentlich grösserem Maassstabe. Es ist eine Nebencultur, die viele Sorgfalt erheischt. Hauptstapelplatz für die Erzeugnisse des Pfefferminzbaues ist die Stadt Sendai in der Nähe der Ostküste. Die Ausfuhr erfolgt durch den Hafen von Yokohama. Zur Cultur ist nur sandiger, aus bestimmter rother oder schwarzer Erde bestehender Boden geeignet. Man giebt feuchten Lagen den Vorzug und baut in der Regel in Wechselbestellung mit Gemüsen u. s. w. Auch entwässerte Reisfelder sind brauchbar. Man unterscheidet 2 Varietäten der Pfefferminzpflanze: Akagnki, d. h. rother Stengel und Aognki, d. h. grüner Stengel. Beide Formen werden mit rundlichen Blättern bevorzugt; solche mit mehr länglichen Blättern sind weniger geschätzt. (Ueber Pflanzung u. s. w. siehe das Original.) Gegen Mitte Juli wird das Kraut bei schönem Wetter abgemäht, alsbald zu Bündeln zusammengebunden und unter Strohdächern zum Trocknen aufgehängt. Aus den Wurzelstöcken bilden sich alsdann neue Triebe, die im September  $\frac{1}{2}$  m hoch sind und geerntet werden. Man gräbt die Wurzelstöcke alsdann

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1338. 123.

2) Journ. der Pharm. für Els.-Lothr. XXIII, 1896, No. 11.



aus und bereitet daraus sorgfältig die zum Ziehen von Setzlingen nöthigen Büschel gesunder Nebenwurzeln, die alsbald auf ein neues Feld gebracht werden. Hauptsache ist dabei die Reinerhaltung der Zucht.

*Pogostemon*. Ueber die *Patchoulipflanzen von Java*, deren ätherisches Oel in neuester Zeit unter dem Namen Dilem in den Handel gekommen ist, haben T. Ch. Sawer<sup>1)</sup> und Holmes<sup>2)</sup> Aufsätze veröffentlicht. Patchoulipflanzen sind *Pogostemon menthoides* Bl., *P. comosus* Miq., *P. gracilis* Hassk., *P. cristatus* Hassk., *P. fraternus* Hassk. und *P. tomentosus* Hassk. In Java wird der Name Dilem auch für *Coleus atropurpureus* Benth. angewandt. Ob alle diese Pflanzen Patchouligeruch besitzen und zur Oeldestillation dienen, ist nicht bekannt; nur von *Pogostemon menthoides* giebt Miquel in seiner Flora von Niederländisch-Indien an, dass es zur Vertreibung von Insecten zwischen die Wäsche gelegt werde. Nach den Berichten aus dem Botanischen Garten zu Buitenzorg (1893) ist die dort unter dem Namen *Pogostemon Patchouli* cultivirte, botanisch aber bisher nicht sicher identificirte Pflanze von etwas robusterem Habitus als die gewöhnliche Patchoulipflanze, blüht sehr reichlich und lässt sich sowohl durch Samen als durch Schösslinge fortpflanzen. Sawer hat aus Buitenzorg zwei Pflanzen, die eine blühend, die andere nicht blühend, erhalten, die beide bei der Destillation stark riechende Oele liefern, welche jedoch in Bezug auf die Qualität des Geruches von einander und auch von dem auf Straits Settlements gewonnenen Oele abweichen. Von den erhaltenen Pflanzen scheint die blühende als die gewöhnliche Patchoulipflanze des Handels angesehen werden zu müssen, da der erwähnte Bericht anführt, dass durch Schimmel in Leipzig daraus ein dem Patchouli ähnliches Oel erhalten werde, das zugleich einen leichten Anisolgeruch und ein spezifisches Gewicht von 0,961 besitze, welches Oel vermuthlich das Dilemöel des Handels sei. Die Pflanze hat wenig zahlreiche, dicht angedrückte Haare an Blättern und Stengeln und kann daher, wenn sie eine der bis jetzt beschriebenen javanischen Arten darstellt, nur auf *P. plectranthoides* Def., *P. Hayneanus* Benth. oder *P. comosus* bezogen werden. Am ähnlichsten (und wahrscheinlich identisch mit ihr) ist *Pogostemon comosus* Miq., die mit der Pflanze von Sawer in Bezug auf die dichte Stellung der Blütenquirle, die lanzettlichen Brakteen von der Länge der Blütenkelche und die Zahl der Blüten in den einzelnen Quirlen übereinstimmt. Es ist aber zu bedenken, dass, wie Holmes selbst betont, bei einzelnen Arten, wie insbesondere *P. Hayneanus*, sehr starke Variation vorkommt, und ähnlich wie bei den europäischen Menthen wird auch wohl unter den nahe verwandten Arten von *Pogostemon* sicher Hybridisation stattfinden. Die nicht blühende Art muss man mit Holmes nach den Haaren für verschieden von der blühenden halten; sie hat dicht gedrängte, aufrechte, abstehende weisse Haare, durch

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1843, 221.

2) ebenda 222.

welche die Seitennerven wie weisse Linien aussehen, und kommt in dieser Beziehung dem *Pogostemon Patchouli* Pell. nahe, unterscheidet sich aber von dieser Art durch ihre spitzen, scharf gesägten, am Grunde weit weniger verschmälerten Blätter. Die ursprüngliche Patchoulipflanze, die Tenore als *Pogostemon suavis* nach einem Exemplare des Pariser Botanischen Gartens und schon früher Pelletier-Sautelet beschrieb und abbildete, hat ausserordentlich wenig Blüthen und gelangt in der Regel gar nicht zur Blüthe, so dass man in Straits Settlements vielfach glaubt, dass sie überhaupt nicht zur Blüthe gelange. Fischer hat sie in Wellesley auf Malakka nie blühen sehen, und ein von Penang in den Botanischen Garten von Calcutta verpflanztes Exemplar hat im Laufe von zehn Jahren keine Blüthen getragen. Von P. Hayneanus ist sie durch die weissen Haare auf den Blattnerven und die derben, breiteren, stumpf gekerbt gesägten Blätter verschieden. Die Pflanze des Pariser Gartens stammt wahrscheinlich von den Philippinen und ist nach Holmes' Untersuchungen identisch mit dem von Blanco 1837 in der Flora der Philippinen beschriebenen *Mentha cablin*, deren Zunamen die auf den genannten Inseln wachsenden Patchoulipflanze führt. Sie wird mit Bestimmtheit auf Pinang, in Java und in Indien cultivirt. — Nicht zu verwechseln sind die besprochenen Patchoulis mit der Patchouli der indischen Provinz Assam, die auf *Plectranthus Patchouli* Clarke zurückzuführen ist. Diese hat herzförmigeiförmige, zugespitzte, gekerbt gesägte Blätter mit zerstreuten, breiten Haaren und Blüthen, bei denen die Oberlippe fast wie bei *Scrophularia* bauchig und der Blütenstand eine Trugdolde ist. Die Pflanze wird jetzt als *Microtoma cymosa* Prain aufgeführt.

*Salvia officinalis*. Den als Volksheilmittel beliebten Salbei empfiehlt Krahn<sup>1)</sup> als schweisswidriges Mittel. Meist kam Tinctura *Salviae officinalis* (1:5 Spiritus dilutus) zur Verwendung und zwar Morgens 20 Tropfen, Abends 20–40 Tropfen. Seltener wurde ein Aufguss (1 Esslöffel voll der Blätter auf ein halbes Liter kochenden Wassers) verwendet (Morgens und Abends je 1 Tasse). Nach Krahn nimmt die Salbei die erste Stelle unter den bekannten die Schweissabsonderung unterdrückenden Mittel ein.

*Umbellularia Californica* Nutt. Die Blätter des Kalifornischen Lorbeers besitzen einen starken, narkotischen Geruch und lösen bei dem sie Zerreibenden schon durch den Duft, welcher ihnen entströmt, mehr oder minder schwere Vergiftungserscheinungen aus. Die Angabe, dass die Blätter zur Bereitung von Bay-Rum verwendet würden, erklärt W. Busse<sup>2)</sup> für einen Irrthum, der seinen Grund in dem Gleichklange mit dem einheimischen Namen des Baumes (Bay-tree) habe. Nach Angaben über die Verbreitung der Pflanze wie über die Verwendung des Holzes giebt Busse eine morphologische und anatomische Beschreibung der Blätter, in

1) Wiener klin. Wochenschr. durch Pharm. Centralb. 1896, 638.

2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1896, 2.

welcher besonders die vorzugsweise im Schwammparenchym liegenden Oelbehälter von Interesse sind. Das Oel besitzt nach Stillmann eine Dichte von 0,94 bei 11°. Bei 167—168° liefert es eine angenehm riechende Fraction von der Formel  $C_{30}H_{52} \cdot H_2O$ , dem Terpinol entsprechend. Bei 215—216° geht ein narkotischer Körper, das Umbellol,  $C_8H_{12}O$ , über, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst. Das Umbellol ist jedenfalls als der wirksame Bestandtheil der Blätter zu betrachten. Busse schliesst aus den von ihm selbst angestellten mikrochemischen Untersuchungen der Blätter, bei denen er die Umbellol-Schwefelsäurereaction nicht erhalten konnte, dass das Umbellol in dem Umbellaria-Oele in Form einer Verbindung vorhanden ist. Die Oelbehälter fand Busse auch im Blattstiel und im Stengel der Pflanze. Eine Untersuchung der Rinde des Californial Laurel sowie eine eingehende physiologische Prüfung des Oels hält Verf. für sehr wünschenswerth.

#### Laurineae.

*Cinnamomum Camphora*. Ueber den Kampherbaum und die Gewinnung des Kamphers liegt eine interessante Mittheilung von E. Grasmann in den Mittheilungen der Deutschen Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ostasiens in Tokio vor, worin auch eines der gigantischen Exemplare von *Cinnamomum Camphora* abgebildet ist, an welchem Grasmann selbst eine Messung vorgenommen hat. Der in der Nähe der Stadt Miyazaki im Distrikt Oyodomura wachsende Baum hatte  $1\frac{1}{3}$  m über dem Grunde einen Umfang von 14,80 m, was einem Durchmesser von 4,48 m entspricht. Die Höhe des Baumes war 35 m. Der Kampherbaum kommt auf Japan in Kiushin bis zum 34. Breitengrade vor, wächst aber ausnahmsweise an günstigen Stellen bis zum 36°. Die Angabe Grasmann's, dass er auf dem asiatischen Festlande von Cochinchina bis zur Mündung des Yantsekiang wachse, ist dahin zu erweitern, dass er nach Westen wenigstens bis Ichang in der Provinz Hupeh geht, doch wird in dieser Gegend kein Kampher daraus gewonnen. Bisher ist nur Formosa neben Japan Productionsort. Uebrigens ist der Baum auch in Madagaskar akklimatisirt, wo aber nur das Holz bisher Gebrauch findet. Auf dem Kampherbaum lebt die Raupe von *Papilio Sarpedon*, doch thut sie den Bäumen wenig Schaden. Inwiefern es möglich ist, die Destillation von Kampher aus der im ganzen tropischen Asien verbreiteten Composite *Blumea balsamifera* auszudehnen, und ob der Kampher dieser strauchigen Pflanze dem Kampher analoge Wirkung hat, muss die Zeit lehren. Der Blumeakampher wird bis jetzt nur in Hainan gewonnen und in Canton raffinirt<sup>1)</sup>.

Mittheilungen über die *Gerinnung des Kamphers in Japan und China* veröffentlichte Chem. and Drugg.<sup>2)</sup>

1) Ausführlicheres Referat in Pharm. Centralh. 1896, 154. 171.

2) s. auch Pharm. Ztg. 1896, 56.

Von grossem Interesse sind Versuche von David Hooper<sup>1)</sup> über die Gewinnung von Kampher aus den Blättern von *Laurus Camphora* in Ostindien. Die japanesischen Ausfuhrberichte deuten auf eine Erschöpfung der alten (hundertjährigen) Kampherhaine hin, und in Formosa, wo man allerdings schon 50 jährige Bäume benutzt, aber nur Wurzel und Stamm der ausgerodeten Bäume zur Kampherproduction dient, wachsen die Kampherbäume nur an einzelnen klimatisch günstigen Stellen in unmittelbarer Nachbarschaft wilder Volkstämme. — Die Versuche von Hooper zeigen, dass man durch Destillation der Blätter weit jüngerer Bäume ein Kampheröl gewinnen kann, aus dem sich unter Umständen sehr grosse Mengen festen Kamphers abscheiden. Aus den Blättern eines grossen, sehr dicht belaubten Baumes in dem Gouvernementsgarten zu Utacamund (Seehöhe 7500 Fuss) war allerdings das Resultat nicht befriedigend. Es wurde 1 % eines hellgelben Oeles von 0,9322 spec. Gew. gewonnen, aus dem sich 10—15 % gelbgefärbtes, stark nach Kampher riechendes Stearopten absetzte. Weit besseres Ergebniss lieferten Blätter von jungen Bäumen, die 3000 Fuss niedriger bei Natuwataa (Nilghiris) gewachsen waren. In den daraus dargestellten 120 g ätherischen Oeles setzte sich beim Koliren ein Kampherkuchen von 60 g ab, und bei der Destillation blieb ein Rückstand, dessen Menge mit Sicherheit sagen lässt, dass das Kampherblätteröl 75 % Kampher enthielt. Ob die niedrigere Elevation, bei der die dieses Oel liefernden Bäume gewachsen waren, die Ursache des reicheren Gehaltes des Oeles an Stearopten gewesen ist, bedarf weiterer Erforschung.

*Cinnomomum Cassia*. Zur Erforschung der Cassiadistrikte und zur Ermittlung der Manipulationen, denen der Handel mit ätherischen Oelen die besonders beim Zimmtöl so raffinirten und zahlreichen Fälschungen verdankt, hat die Firma Ziemssen & Co. in Hongkong einen eigenen Reisenden nach den südchinesischen Provinzen Kwang-Tung und Kwang-si abgesandt und die Berichte desselben der Firma Schimmel u. Co.<sup>2)</sup> zur Verfügung gestellt. Wenn auch über die Fälschungsmanipulationen auf der erwähnten Reise nichts von besonderem Interesse beobachtet werden konnte, sodass man annehmen muss, dass die Cassiaölfälschungen erst im Hause der Händler stattfinden und nicht in den Fabricationsstätten, so enthält der Bericht doch grade über die Darstellung des Zimmtöls einige bisher wohl nicht bekannte Mittheilungen, die wir im Nachfolgenden kurz wiedergeben. Es liegen meist mehrere, bis zu 20 Destillationen in engerem Umkreise zusammen, deren Betriebsart aber immer dieselbe ist. Jede Destillation liegt in einer wasserreichen Schlucht, um natürliches Kühlwasser zur Hand zu haben und ist sehr primitiv eingerichtet. In einem Backsteinofen mit weitem Feuerraum ist eine eiserne Pfanne eingemauert, auf welcher ein hölzerner mit Blech ausgeschlagener Cylinder sitzt.

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1338, 21.

2) Ber. 1896, Okt.

Auf der oberen Kante ruht ein grosser Deckel aus starkem Blech (die nothwendige Dichtung zwischen Cylinder und Deckel wird durch einen feuchten dazwischenliegenden Lappen hergestellt) und der Deckel hat am unteren Rande eine äussere Rinne zur Sammlung und Ableitung des Kühlwassers und eine kleine innere Rinne zur Sammlung des ölhaltigen Wassers, welches stufenweise in Blechgefässe abfliesst. Das Oel sammelt sich in diesen auf dem Boden. In den Cylinder werden zur Zeit ca. 1 Picul = 60,5 kg Blätter und Zweige und 250 Cätties = 150 kg Wasser, meistens Rückstand aus vorhergehenden Destillationen, gethan und ca. 2½ Stunden ausgekocht. Eine solche Füllung ergibt, wenn nur aus Blättern bestehend, 1½—2 Tael = 57—76 g, wenn 70 % Blätter und 30 % Zweige: 2½—3 Tael = 95—114 g, aber dieses ist im Allgemeinen weniger gut als ersteres. Die Production einer solchen Destillirblase beläuft sich bis zu 50 Cätties = 30,25 kg Oel per Monat oder 3—5 Piculs = 180—300 kg Oel per Jahr. Zu chinesischem Neujahr wird dieselbe wegen der Festlichkeiten einen, zuweilen sogar zwei Monate unterbrochen. Je nach dem Material ist das Oel verschieden. Zu alte sowohl wie zu junge Bäume liefern weniger kräftige Blätter, und ein grosses altes Blatt ist besser als ein kleines, junges, woraus sich die Beobachtung erklärt, dass das Material des Frühjahrs und späten Winters weniger gutes Oel ergibt, als das des Hochsommers und Herbstes.

*Persea*. Th. Peckolt<sup>1)</sup> berichtet über folgende brasilianische Medicinalpflanzen aus der Gattung *Persea*. *Persea alba* Nees, pop. Lorbeer genannt, ein ansehnlicher Baum mit dunkelbrauner, glatter Rinde, kurzgestielten, steif lederartigen, lanzettlichen, mattgrünen, unterseits hellgelblichen Blättern, kurzrispigem Blütenstande und kleinen, runden Beerenfrüchten. Liefert Nutzholz. — *Persea splendens* var. *chrysophylla* Meissn., gelber Lorbeer. Baum mit länglich lanzettlichen Blättern. Blütenstand eine ästige Rispe. Beerenfrucht von Olivengrösse. Liefert Nutzholz. — *Persea gratissima* Gaertn. 12 m hoher Baum mit wohlschmeckenden Früchten. Var. 1. Abacate royo. Fruchtschale braunroth oder violettroth, Fruchtfleisch dunkelgrün. Var. 2. Abacate piqueno. Frucht nur von mässiger Birnengrösse. Fruchtschale hellviolett, Fruchtfleisch dunkelgrün. Die Beere des gewöhnlichen und häufigsten Abacatebaumes hat eine dünne, lederartige, hellgrüne Fruchtschale und enthält ein mattgrünes Fruchtfleisch, welches in 2 bis 3 cm dicker Lage den wallnussgrossen, rothbräunlichen Samenkern umgiebt. Die Früchte wiegen bis 400 g. Die Fruchtschale enthält 78,470 Wasser, 1,165 Chlorophyll und Fett, 1,300 hellbraunes Harz, 0,130 % eisengrünenden Gerbstoff, Eiweiss, sowie Spuren von Zucker etc. Die Samenkern sind rund, rothbräunlich, und spalten sich leicht in 2 Samenlappen. Auf der Spaltungsfläche sind sie glänzend dunkelroth. Wittstein fand 1866 darin: butterartiges Fett 7, braunrothes Harz 5,4, Stärkemehl 10, Protein-

1) Pharm. Review. Vol. 14. 1896, No. 10 u. 11.

substanzen 11, Bitterstoff, gelbes Harz, eisengrünenden Gerbstoff etc. Die Untersuchung des Verfassers ergab: fettes Oel 0,129, Stärke 8,534, Glykose 1,080, eisengrünenden Gerbstoff 1,572, Perseit 3,820, Proteinstoffe 1,300, rothes Harz 2,328, Extract 2,092, Asche 1,010, ätherisches Oel wie Gallussäure waren nicht aufzufinden. Im frischen, reifen Fruchtfleisch fand Peckolt: Wasser 80,670, gelbes, fettes Oel 8,50, Glykose 3,175, Stärke 1,877, Proteinstoffe 1,635, Perseit 0,783, Aepfelsäure 0,049, Weinsäure 0,082, Extract etc. 2,775, Asche 0,980 %. Busse fand in 100 Th. Trockensubstanz 1,353 Th. Stickstoff. Dieselbe ist also reicher an Protein-substanzen als Mandiocamehl und Mais und steht im Gehalt an Kohlehydraten wenig nach. Die Frucht wird daher mit Recht als Nahrungsmittel benutzt. Da im Fruchtfleisch die organischen Säuren gänzlich an Kalk und Kali gebunden sind, besitzt dasselbe einen faden, süsslichen Geschmack und wird daher mit Citronensaft und Zucker genossen. Das fette Oel ist transparent, gelblich, geruchlos, von mildem Geschmack, dem Provenceröl sehr ähnlich. — In der Rinde von *P. granatissima* wurde neben unwesentlichen Bestandtheilen gefunden: Wachs, Fett, Harz, Extract und 0,900 % Perseit. Das Fett ist von angenehmem, aromatischem Geruch und Geschmack. Das Weichharz ist dunkelgrün, von aromatischem Geruch und beissendem Geschmack. Ferner ist in der Rinde eine dem Glycyrrhizin ähnliche Substanz vorhanden. Aus den Blättern wurde ein stearoptenartiges Oel von kampher- und lorbeerartigem Geruch und brennendem Geschmack erhalten. Die frischen Blätter enthielten neben Wasser, Wachs, Harzen, 0,005 % äther. Oel, 0,277 Bitterstoff, 1,70 Perseit, Extractivstoffe etc. Das Weichharz ist dunkelroth, von lorbeerartigem Geruche und schwach beissendem Geschmack. Das Harz ist dunkelgrün, ekelerregend schmeckend, die Harzsäure ist röthlich, geruch- und geschmacklos. Die Samenkerne sind am reichsten an Perseit, doch ist derselbe daraus schwer gewinnbar. Den Perseit aus den trockenen Substanzen berechnet fand Peckolt in: Rinde 1,202; Fruchtfleisch 4,050; Blättern 4,722; Kernen 8,858 %. Das Fruchtfleisch ist nahrhaft und wohlschmeckend, die Fruchtschale dient als Wurmmittel, das Pulver der Samenkerne als Aphrodisiacum, das officinelle Fluidextract gegen Wechselfieber, auch äusserlich oder subcutan bei Intercostal neuralgie; letzterem Zwecke dient auch die Tinctur der frischen Kerne als Einreibung. Der rothe Saft der frischen Kerne dient zum Wäschezeichnen, das Decoct der getrockneten Kerne gegen Blasenkatarrh, eine Emulsion der Kerne gegen Dysenterie, die Blumenknospen als Aphrodisiacum. Eine Extraction der Knospen mit Zuckerbranntwein findet als Emmenagogum Verwendung für gleichen Zweck, auch der Thee der getrockneten Sprossen und Blätter, letztere auch bei Leberleiden und Milzaffectationen, sowie zum Waschen von Wunden. Das Decoct der Rinde wird gegen Durchfall verwendet. — *Persea microneura* Meissn. 6—9 m hoher Baum mit wohlriechenden Blüten. Das gelbe, sassafrasartig riechende Holz ist sehr geschätzt.

*Arginin* ist das Alkaloid einer in Südamerika Wälder bildenden Laurinee, welche von den Eingeborenen „Viraro-mi“ genannt wird. Quiroga<sup>1)</sup> giebt dem Baume den Namen „Argine“. Der Stamm ist 6—18 m hoch und besitzt einen Durchmesser von 0,8 bis 1,60 m, er ist grau, warzig, weisslich gefleckt. Die Aeste sind 2—3kantig, je jünger von desto grünerer Farbe. Die Blätter sind bräunlichgrün; die Oberfläche ist heller als die Unterfläche. Getrocknet sind sie um so röthlicher, je jünger sie sind. Die Blattstiele sind 9—12 mm lang, die Blätter 45—84 mm und 14—28 mm breit. Die Blätter besitzen eine eigenthümliche Nervatur. Die Rinde ist bräunlich, gelblich oder orangefarben. Von aussen nach innen bemerkt man leicht alternierende braune und orangefarbene Zonen von geringem Durchmesser. Blüten und Früchte waren nicht zur Stelle. Der Baum enthält in seinen verschiedenen Organen ein Alkaloid, welches mit Hülfe irgend einer der üblichen Methoden gewonnen werden kann. Man erschöpft am besten das Pulver mit Wasser, behandelt mit Magnesia oder Kalk und extrahirt das Alkaloid mit Aether oder kochendem Petroläther. Das rohe Alkaloid lässt sich durch Lösen in saurem Wasser, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren leicht reinigen; es bildet dann luftbeständige, farblose, bitter schmeckende, prismatische Krystalle, die auf dem Platinblech erhitzt ohne Rückstand verbrennen, mit Kalk behandelt Ammoniak abgeben, mit Natriummetall Cyannatrium bilden, in Chloroform und Benzin leicht, in Aether, Petroläther und destillirtem Wasser wenig löslich sind und die allgemeinen Alkaloidreactionen geben. Die Eingeborenen wenden das Decoct der Pflanze gegen allerlei von Mikroorganismen verursachte Krankheiten an. Stamm und Blätter enthalten 0,42—0,50 ‰, Rinde und Cambium 15—16 ‰ Arginin.

*Cryptocaria moschata* Mart. (Brasilianische Muskatnuss) ist nach Th. Peckolt<sup>2)</sup> ein 10—15 m hoher Baum mit länglich-lanzettlichen, lederartigen Blättern und Rippen mit wohlriechenden Blüten. Beere einsamig, Same oval. Die frischen Früchte sind etwas kleiner als eine Muskatnuss. Cupula 6 mm dick, von aromatischem Geruch und süsslichem Geschmack. Beim Trocknen der Beere fällt diese Hülle ab und es bleibt eine kapselähnliche Frucht, welche den Kern bis zur Keimung umschliesst. Diese Umhüllung ist hellbraun, der Länge nach regelmässig gerieft, holzig, leicht zerbrechlich. Zwischen ihr und dem Samenkern befindet sich eine  $\frac{1}{2}$  mm dicke Lage dickflüssigen, harzigen, stark nach Cajeputöl riechenden Balsams. Der Same ist von einer feinen, lederartigen Hülle umgeben, im Durchschnitte gelblich, von aromatischem Geruch und pfefferartig beissendem Geschmack. 10 kg der von der Cupula befreiten Früchte lieferten 37,222 g äther. Oel. Dieses ist dünnflüssig, von gelbbraunlicher Farbe, aromatischem Geruch und gewürzigem Geschmack. Spec. Gew. 0,917. (Sonstige

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, T. IV, No. 7.

2) Pharm. Review. Vol. 14, 1896, No. 11.

Eigenschaften des Oels siehe im Original.) Die Früchte lieferten ferner: 4 % dickflüssiges, braungrünliches, fettes Oel, von lorbeerartigem Geruche und kratzendem Geschmacke. Spec. Gew. 0,998. Es erstarrt bei 16° C. zu einer talgartigen Masse. 2,575 % rothbraunes Weichharz; 8,625 % dunkelbrauner fester Harzsäure. Die von der Cupula befreiten Beeren ergaben bei der Behandlung mit Alkohol, Ansäuern des alkoholischen Auszuges etc. Krystallnadeln, die wahrscheinlich mit Cryptarin identisch sind. Die Infusion der Beeren dient gegen Dysenterie sowie als Carminativ und gegen chronischen Rheumatismus. Auch die Tinctur wird ähnlich verwendet. Mit fettem Oel angestossen dienen die Beeren als Magenpflaster. Ein durch Digestion der Beeren mit Oel bereitetes Liniment dient zum Einreiben bei Kolik der Kinder sowie als Zusatz zu Suppositorien bei Hämorrhoiden. Die aromatische Rinde dient als Tonicum sowie gegen Blähungen, auch als Gewürz. Das Holz findet als Nutzholz Verwendung. — Die Früchte von *Cryptocaria guyanensis* Meissn. werden in gleicher Weise benutzt.

## Lichenes.

Ueber *Lackmus des Handels* machte R. Brown <sup>1)</sup> eingehendere Mittheilungen. Die Darstellung des Lackmus ist in den Niederlanden, wo der grösste Theil der Waare fabricirt wird, folgende: Die Flechten (*Roccella*, *Variolaria* und *Lecanora*) werden mit Wasser angerührt und bei Gegenwart von Ammoniak einer Gährung unterzogen. Sobald die Mischung eine purpurne Färbung angenommen hat, wird alter Urin und Kaliumcarbonat hinzugegeben und die Gährung bis zum Eintritt der gewünschten Farbe fortgesetzt. Das beste Product erfordert 14 Tage. Die blaue Flüssigkeit wird darauf mit Kalk, Gyps oder Sand, bisweilen auch mit Alaun bis zur nöthigen Consistenz gemischt, in Stückchen geschnitten und getrocknet. Die Beigabe der erwähnten Substanzen hält Verfasser für sehr unzweckmässig und schlägt vor, das Product besser in Form eines directen Extracts in den Handel zu bringen oder die Lösung anzusäuern, die färbende Substanz mit einem Ueberschusse von Alkohol zu fällen und in trockenem Zustande zu versenden. Auch Indigo soll dem Lackmus bei der Herstellung bisweilen beigemischt werden, ein Verfahren, welches Verfasser aus naheliegenden Gründen verwirft. Die blaue Farbe verdankt der Lackmus bekanntlich einem Farbstoffe namens Azolitmin. Dieser ist an sich eine schwache Säure und nicht blau, giebt aber mit Alkalien blaue Salze. Er ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Nach De Luynes kann man Azolitmin aus Orcinol darstellen, indem man die beiden Körper mit Natriumcarbonat und Ammoniak 4 oder 5 Tage in einem geschlossenen Gefässe einer Temperatur von 60–80° aussetzt. Beim Ansäuern der Flüssigkeit fällt aus derselben dann das Azolitmin aus, ist

1) Pharmac. Journ. IV, 1896, No. 1341.



aber, so hergestellt, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol löslich, während die Substanz, welche Brown als Azolitmin betrachtet, das umgekehrte Löslichkeitsvermögen zeigt. Ausser Azolitmin enthält das Lackmus noch drei andere Farbstoffe, das Spaniolitmin (sehr selten), das Erythrolein und das Erythrolitmin, welche indessen als Indicatoren nicht in Betracht kommen. — Verfasser bestimmte den Azolitmingehalt von 9 Handelsmustern des Lackmus, indem er die gepulverte Droge mit kochendem Wasser erschöpfte, die Auszüge unter Essigsäurezusatz fast zur Trockene verdampfte und mit Alkohol im grossen Ueberschuss versetzte, worauf das gefällte rohe Azolitmin nach 12 stündigem Absetzen gesammelt, mit einer möglichst geringen Menge kochenden Wassers in Alkohol gespült und nach 12stündigem Stehen gesammelt, getrocknet und gewogen wurde. Als Controllversuch wurde in jedem Muster noch eine zweite Bestimmung des Farbstoffes auf folgende Weise vorgenommen: Das feingepulverte Muster wurde auf dem Wasserbade mit einem Ueberschusse von Essigsäure erhitzt und mit warmem Alkohol erschöpft; der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, die Lösung nach Eindampfen bis auf einen geringen Rest mit Alkohol im Ueberschusse gefällt. Das Präcipitat wurde gesammelt, mit warmem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Gefunden wurden: 1,2—10,1 Feuchtigkeit, 46—89,6 in Wasser Unlösliches und 3,4—14,2 % Azolitmin, woraus hervorgeht, dass die Bereitung des Lackmus nicht gleichmässig vorgenommen wird. An Stelle der Lackmustinctur der Pharmacopöen wünscht Brown das Azolitmin aufgenommen zu wissen, zu dessen Darstellung zweckmässige Formeln gegeben werden müssten.

#### Liliaceae.

*Allium Cepa*. A. G. Perkin und J. J. Hummel<sup>1)</sup> erhielten den Farbstoff der Hüllen der Zwiebelknollen in glänzenden gelben Nadeln von der Formel  $C_{15}H_{10}O_7$ . Bei der Acetylirung wurde eine Verbindung der Formel  $C_{15}H_5O_7(C_2H_3O)_5$  in farblosen Nadeln erhalten. Der Farbstoff erwies sich als identisch mit dem Quercetin.

Geschälte, aus Ostindien stammende *Colchicumknollen* haben Gehe u. Co.<sup>2)</sup> vorgelegen, konnten aber von ihnen nicht bestimmt werden. Es werden solche von mehreren Arten in Indien medicinisch verwendet, theils dort wachsender, theils von auswärts, von Afghanistan, auch Vorderasien, importirter. Es wäre zu denken an *Colchicum luteum* Baker vom Himalaya bis Belutschistan, *C. speciosum* Stev. aus Afghanistan, vielleicht auch an *C. variegatum* L. aus Vorderasien. Sie führen in den Indischen Bazaren meist den Namen Sarinján. Es sei daran erinnert, dass sie früher auch in der abendländischen Heilkunde als *Hermodactyli* eine Rolle spielten.

1) Chem. News. 1896, 96.

2) Handelsber. 1896, Sept.

*Crinum Asiaticum* var. *toxicarium* *Herbert*. Die ansehnliche und schönblühende Pflanze findet sich in Indien, auf Ceylon und den Molukken wild und wird in Indien auch gern in den Gärten cultivirt. Verwendung finden hauptsächlich die Zwiebeln, die Gehe u. Co.<sup>1)</sup>, in schmale Streifen geschnitten, vorgelegen haben. Man verwendet sie als Emeticum und Diaphoreticum. Von Flückiger und Hanbury werden sie als Substitut der Scilla aufgeführt.

*Smilax*. Ueber *Sarsaparilla* berichtet H. Dering<sup>2)</sup> in einem Consular-Report, indem er angiebt, dass die Jamaica-Sarsaparilla (*S. officinalis*) in Mexiko wie die gewöhnliche Yam-Wurzel gedeiht und ähnliche Behandlung verlangt. Nach 2—3 Jahren liefern die Culturen die erste Ernte und geben dann alle Jahre einen Ertrag. Die Wurzeln werden sorgfältig aufgenommen und nahe am Hauptstamm abgeschnitten, der dann wieder mit Erde bedeckt wird, worauf sich bald wieder neue unterirdische Triebe bilden. Die aufgenommenen Wurzeln werden von der anhängenden Erde befreit, in Wasser gewaschen, an der Sonne getrocknet und darauf in die für den Export bestimmten Bündel verpackt. Die erste Ausbeute soll p. Pflanze 20 Pfund Ausbeute geben. Die Indianer pflanzen die Sarsaparilla in Abständen von 20 Fuss, dazwischen aber andere Gewächse. Die Reben werden zu Zäunen etc. verarbeitet. Zum Export werden die Wurzeln in 12—20 Pfund schwere Bündel von 1 Fuss und 18 Zoll Länge geschnürt, diese Bündel werden in Ballen von 80 bis mehr als 100 Pfund gepackt.

Ein *Beitrag zur Kenntniss der Sarsaparille* betitelt sich eine grosse Arbeit von W. von Schulz<sup>3)</sup>, welche zunächst die historische, botanische und pharmakognostische Seite der Droge unter Berücksichtigung der vorhandenen Litteratur erschöpfend behandelt. In chemischer Beziehung stellte sich Verf. die Aufgabe, den in Wasser leicht löslichen Saponinkörper zu isoliren und zu untersuchen; der Vollständigkeit halber hat er auch das Parillin Flückiger's dargestellt, um es mit dem vom Verf. zuerst isolirten Sarsaparillglykosid, dem Sarsasaponin zu vergleichen. Die Schlüsse sind in aller Kürze folgende: In der Sarsaparillwurzel sind bis jetzt 3 Saponinkörper aufgefunden worden: 1. Parillin (Pallota, Flückiger), s. Smilacin der älteren Autoren mit den Formeln:  $C_{40}H_{70}O_{13}$  (Flückiger);  $C_{48}H_{86}O_{18}$  (Flückiger);  $C_{28}H_{44}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O$  (Schulz). Dünne Blättchen oder Prismen, in kaltem Wasser fast unlöslich, in starkem Alkohol ziemlich leicht löslich zu einer linksdrehenden Flüssigkeit  $[\alpha]_D = -42,33^\circ$ . Schmelzpunkt  $177,06^\circ$ . 2. Smilasaponin, vom Verf. anfangs als Smilacin (Saponin) bezeichnet, weil F. Olten es als Saponin, E. Merck als Smilacin benannt hat. Später hat Verf. beide Worte in den unzweideutigen Ausdruck „Smilasaponin“ zusammengezogen. Das

1) Handelsber. 1896, Sept. 2) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1374 3) Arbeiten des Pharmakol. Inst. Dorpat. XIV, 1896, Stuttgart, F. Enke.

von E. Merck bezogene Präparat hatte die Formel:  $5C_{20}H_{32}O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O = C_{100}H_{160}O_{50} + 12H_2O$ . Es ist amorph, mit wenig Wasser wird es gummiartig dick, nach Zusatz von mehr Wasser löst es sich zu einer linksdrehenden Flüssigkeit  $[\alpha]D = -26,25^\circ$ . 3. Sarsasaponin (Schulz) mit den Formeln:  $12C_{22}H_{36}O_{10} + 2H_2O = C_{264}H_{432}O_{120} + 24H_2O$  oder  $7C_{37}H_{62}O_{17} = C_{259}H_{434}O_{119} + 24H_2O$ . Dünne, lange Nadeln, in wenig Wasser sehr leicht löslich zu einer linksdrehenden Flüssigkeit  $[\alpha]D = -16,25^\circ$ . Schmelzpunkt  $223,4^\circ$  (korrig.). — In starkem Alkohol sind Smilasaponin und Sarsasaponin schwerer löslich, als in verdünntem (Parillin verhält sich gerade umgekehrt), in der Wärme dagegen leicht löslich. Alle drei Sarsaparillglykoside sind homolog und geben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen Wasser die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction, d. h. eine tiefrothe bis rothviolette Färbung; ohne Wasser und mit viel concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erwärmen eine schön grüne Fluorescenz, mit Alkoholschwefelsäure beim Erwärmen in dünner Schicht eine schön grüne Färbung. In dem Parillin und dem Sarsaparillsaponin von Merck wurden vermittelt der Benzoylverbindungen nach Baumann fünf, im krystallisirten Sarsasaponin des Verfassers vier alkoholische Hydroxylgruppen constatirt. Die Spaltungen (Parillin spaltet sich in Parigenin und Zucker, Sarsasaponin in Sarsasapogenin und Zucker, Smilasaponin in Smilasapogenin und Zucker) verlaufen nicht glatt. Die Abspaltung in Zucker und Parigenin resp. Sarsasapogenin erreicht man am vollständigsten im zugeschmolzenen Rohre im Kanonenofen. Alle genannten drei Glykosidsubstanzen gehören ihren Wirkungen nach in die pharmakologische Gruppe des Sapotoxins; sie bewirken bei Thieren Nausea, Speichelfluss, Erbrechen und Durchfall. Unter die Haut gespritzt beträgt die lösliche Dosis Sarsasaponin p. Kilo Katze oder Hund 50 mg. Nächst diesem folgt Parillin mit 120—150 mg und zuletzt das Smilasaponin mit 165—230 mg p. Kilo. Da das Sarsasaponin das stärkstwirkende Glykosid der Sarsaparillen ist, so sind die an diesem reichen Rinden zu bevorzugen. Zu therapeutischen Versuchen würde ebenfalls dieses Glykosid vor den andern den Vorzug verdienen, wenn es nicht so schwer zu beschaffen wäre.

*Urginea maritima*. Für die Aufbewahrung von *Bulbus Scillae recens* hat Möller<sup>1)</sup> vorgeschlagen, dieselben sofort nach dem Empfange in geschmolzenes Paraffin zu tauchen. Auf diese Weise soll sich die Droge, die besonders während der warmen Jahreszeit leicht fault und schimmelt, monatelang unverändert frisch erhalten lassen. In Anbetracht der mehr und mehr zur Geltung gelangenden Ansicht, dass das Paraffin kein ganz unschädlicher Körper sei und dasselbe wohl kaum vollständig aus den Poren der Droge wieder entfernt werden kann, dürfte die soeben beschriebene Methode nur bedingungsweise zu empfehlen sein.

1) durch Chem. Ztg. 1896, Rep. 28.

Ueber die Möglichkeit der *Alkoholgewinnung aus Meerzwiebeln* und ähnlichen Knollen ist schon vielfach berichtet worden. Auch die Knollen von *Asphodelus ramosus* und *Scilla maritima* enthalten in reichlicher Menge zuckerartige Stoffe, sodass ihre Zuziehung zur Alkoholbereitung nicht auffallen kann, wenigstens dort nicht, wo die billigen Kartoffeln als Ausgangsmaterial fehlen. Der aus den beiden genannten Producten erhaltene Alkohol war jedoch bisher schwer von einem ihm sehr fest anhaftenden unangenehmen Geruch zu trennen, sodass er nur bedingte Anwendung finden konnte. Rivièrè und Bailhache haben mit Erfolg versucht, durch Zusatz reiner Weinhefe zur Maische eine reinere Gährung und damit einen reineren Alkohol zu erzielen. Der aus *Scilla maritima* gewonnene Alkohol stand an Feinheit hinter dem aus *Asphodelus ramosus* destillirten zurück. Die chemische Untersuchung bestätigte die Sinnenprüfung insofern, als in dem Meerzwiebelspiritus ein grösserer Aldehydgehalt nachgewiesen werden konnte, als in dem *Asphodelusspiritus*. Höhere Alkohole waren nur in schwachen Spuren nachweisbar. Beide Producte waren frei von Furfurol. Da die beiden Pflanzen in den Mittelmeerländern, besonders in Algier sehr häufig vorkommen und die Wurzeln vor Jahren bereits den deutschen Brennereien angeboten worden sind, so liegt die Möglichkeit nahe, dass die Darstellung reinen Alkohols mittels reiner Hefen einmal einen neuen Industriezweig für jene Länder bildet <sup>1)</sup>.

#### Linaceae.

*Leinsamenthee als Mittel gegen Diabetes* wurde von H. W. Vogel <sup>2)</sup> empfohlen.

#### Loganiaceae.

Die *Localisation der activen Principien in Loganiaceen* ist der Gegenstand einer Reihe von Aufsätzen M. L. Sauvan's <sup>3)</sup> im Journal de Botanique. Danach kommt Strychnin in *Strychnos nux vomica* und in anderen Arten von *Strychnos* im Rindenparenchym und im Baste des Stammes und der Wurzel, sowohl in alten als in jungen Pflanzen vor; ferner im Parenchym der Blätter und in dem Baste der Blattnerven, endlich im Innern aller Zellen des Embryo und des Endosperms in reifen Samen. Brucin begleitet das Strychnin überall, findet sich auch in geringen Mengen in der Oberhaut der Blätter und des jungen Stammes. Curarin ist in verschiedenen *Strychnos*arten im Innern der Rindenparenchymzellen und in den Bastzellen der Wurzel und des Stammes, in der Oberhaut des jungen Stammes und in Parenchymzellen, Bast und Oberhaut des Blattes vorhanden. In *Gelsemium sempervirens* findet sich Gelsemin im Rindenparenchym und Bast der Wurzel, des Stammes, den Blättern und den Blattstielen, auch im Marke des Stammes. In *Berberis vulgaris* kommt Berberin im Innern der

1) durch Pharm. Ztg. 1896.

2) Pharm. Ztg. 1896, 367.

Zellen des Rindenparenchyms, Bastes, Cambiums und den Markstrahlen, im Innern und in den Wänden der Xylemgefäße in der Wurzel, im Innern der Zellen des Rindenparenchyms, Bastes und Cambiums des Stammes, sowie in allen Zellen des Embryo und des Endosperma vor. In *Taxus baccata* ist, wie an dieser Stelle im Zusammenhang mitgetheilt werden mag, Taxin in den parenchymatösen und pericyklischen Zellen der Wurzel, aber nicht in den Siebröhren nachzuweisen; weiter trifft man es in denselben Elementen und auch im Marke des Stammes, in der Oberhaut, in den pericyklischen und in den Bastzellen des Blattes und in allen Zellen des Embryo und Endosperms des Samens. Helleborin und Helleborein finden sich in den nämlichen Organen in diversen Arten von *Helleborus*.

Eine von C. E. Smith<sup>1)</sup> angegebene *Werthbestimmungsmethode von Nux vomica* beruht im wesentlichen im Erschöpfen der Droge mit schwacher Essigsäure, Eindampfen, Lösen in Alkohol und Ammoniak, Ausschütteln mit Aether und Chloroform und Titriren der Alkaloide. 10 g der gepulverten Droge werden mit 100 cc 10 %iger Essigsäure 12 Stunden lang unter häufigem Schütteln in Berührung gelassen. Man filtrirt, wäscht mit Wasser, dampft zur Trockene ein, giebt 6 cc eines Gemisches von Alkohol und 10 %igem Ammoniakwasser hinzu, mischt gut durcheinander, giebt das ganze in einen Scheidetrichter, der 40 cc Aether und 45 cc Chloroform enthält, spült den Rückstand aus der Schale mit weiteren 6 cc des Alkohol-Ammoniak-Gemisches nach, schüttelt 5 Minuten, lässt eine Stunde lang absitzen, filtrirt, wäscht mit Aether-Chloroform, destillirt ab, löst die Alkaloide in wenig Alkohol in der Wärme und titirt mit  $\frac{1}{10}$  norm. Säure unter Benutzung von Methylorange oder Haematoxylin als Indicator.

Zur *Bestimmung der Alkaloide der Nux vomica und Kola* hat die wissenschaftliche Sektion der Vereinigung amerikanischer Pharmazeuten<sup>2)</sup> folgendes Verfahren angegeben: 10 g der pulverisirten Droge werden mit 25 g Chloroform und 75 g Aether einige Minuten geschüttelt, worauf man 10 g 10 %iges Ammon hinzufügt und eine Stunde hindurch öfter schüttelt. Man dekantirt dann und behandelt 50 g der Flüssigkeit auf eine oder die andere folgende Weise. A. 50 g werden in einem Kolben auf dem Wasserbade eingedampft, mit 10 cc Aether aufgenommen und von neuem eingedampft; der Rückstand, von firnissartiger Beschaffenheit, wird in 15 cc heissen Alkohols gelöst, worauf man Wasser bis zu einer bleibenden Trübung, darauf den Indicator und einen kleinen Ueberschuss Säure hinzufügt und den Ueberschuss mit  $\frac{1}{100}$  normaler Alkalilösung zurücktitirt. — B. 50 g werden mit 20 cc angesäuertem Wasser versetzt, worauf man agitirt, absetzen lässt und das Wasser trennt. Man wiederholt dieses Verfahren mit zwei neuen Mengen Wasser von je 15 cc, mischt die Lösungen,

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 4.  
Sud-Est I. 1896, Nr. 4.

2) Bull. de Pharm. de

macht sie mit Ammon alkalisch und behandelt sie mit einem Gemisch von 3 Vol. Chloroform und 1 Vol. Aether, einmal mit 20 cc, dann mit 15 cc der Mischung. Die Chloroform-Aetherlösung sammelt man in einem tarirten Kölbchen, destillirt ab, fügt 8 cc Aether zum Rückstande, dampft auf dem Wasserbade ein, trocknet und wägt. Man löst alsdann in 15 cc warmem Alkohol, giebt den Indicator, einen kleinen Ueberschuss Säure hinzu und titirt mit  $\frac{1}{100}$  normaler Alkalilösung zurück.

*Beiträge zur Kenntniss der Strychnosdrogen* lieferte G. Sander<sup>1)</sup>. 1. Igasursäure. Diese wenig gekannte, aus den Strychnosamen wie den Ignatiusnüssen isolirte Gerbsäure stellte Verfasser dar, indem er 5 kg feingepulverter Droge mit 90 %igem Alkohol perkolirte, aus dem Perkolat den Alkohol abdestillirte, den Rückstand mit heissem Wasser aufnahm, nach Erkalten vom Fett und Harz abfiltrirte, das Filtrat durch Schütteln mit Talk klärte, mit Bleiacetat fällte, den Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelte, das Schwefelblei abfiltrirte und die erhaltene Lösung eindampfte, worauf die Säure als spröde, blassgelbe Masse zurückblieb, die er durch Lösen in absol. Alkohol reinigte und durch Aether ausfällte. Die Säure bildete, bei 100° getrocknet, ein amorphes, hygroscopisches, braunes Pulver, in Alkohol leicht, in Chloroform, Benzol nicht, in Aether wenig löslich. Mit Eisenchlorid entsteht ein im Ueberschuss des Fällungsmittels löslicher, grauweisser Niederschlag, mit Bleiacetat ein gelbes Salz; mit Ferrosulfat bildet sich eine leichte Trübung, setzt man hierzu kohlensaures Natrium, so wird das Gemisch tief schwarz gefällt. Diese wie alle übrigen Reactionen fielen bei den Säuren aus beiden Drogen gleich aus, wodurch die Identität der beiden Säuren erwiesen ist. Spaltungsversuche ergaben eine grosse Aehnlichkeit der Säure mit Kaffeegerbsäure; die Vermuthung der Identität der Igasursäure mit letzterer Säure wurde durch Untersuchung des Bleisalzes, durch Abspaltung von Carboxylkohlenstoff als Kohlensäure bei 200°, durch die Elementaranalyse und vergleichende Reactionen beider Säuren zur Gewissheit. — 2. Nach einer Kritik der vorhandenen Methoden der Alkaloidbestimmung gelangt Verfasser zu folgender Modification des Kellerschen Verfahrens: 10 g fein gepulverter Droge werden in einem 300 cc fassenden Glase mit 40 g Chloroform und 60 g Aether übergossen, durch Schütteln gehörig vertheilt und nach Zusatz von 10 g Ammoniak (10 %) während einer halben Stunde öfters umgeschwenkt. Nach dieser Zeit wird die Chloroformätherlösung unter Vermeidung von Verdunstung in einen tarirten Kolben filtrirt. Das Gewicht des Filtrats wird bestimmt und die Flüssigkeit abdestillirt; der Rückstand wird mit 10 g 5 %iger Schwefelsäure und 40 g Wasser übergossen und eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade unter öfterem Umschwenken erwärmt; dann lässt man durch Einstellen in kaltes Wasser völlig erkalten, be-

1) Diss. Strassburg 1896.

stimmt das Gewicht der Flüssigkeit und filtrirt dieselbe in eine kleine, passende tarirte Porcellanschale durch ein nicht befeuchtetes Filter. Das Gewicht des Filters wird ebenfalls bestimmt, ohne jedoch den Kolben und das Filter auszuwaschen. Man setzt nun Filtrat und ursprüngliche Flüssigkeit in ein einfaches Verhältniss, ebenso oben bei der Chloroformätherlösung. Auf diese Art erhält man 2 Factoren, mit denen man das Endresultat multipliciren muss. Das Filtrat wird in einem Scheidetrichter dreimal mit Chloroformäther (2 + 1) ausgeschüttelt, dann wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und wieder dreimal mit Chloroformäther (2 + 1) das nunmehr in Freiheit gesetzte Alkaloid ausgeschüttelt. Diese letzteren alkalischen Ausschüttelungen lässt man jedesmal beim Abfiltriren durch ein mit Chloroformäther benetztes Filter in einen tarirten Kolben fliessen. Nach dem Abdestilliren der Flüssigkeit bleiben die Alkaloide als Firniss zurück und werden in der von Keller angegebenen Weise krystallinisch erhalten. Dieses Alkaloidgemisch wurde der Titration unterworfen, doch ergaben sich zwischen titrimetrischem und gewichtsanalytischem Befunde kaum nennenswerthe Differenzen. Mit Hülfe dieses Verfahrens fand Verfasser in 8 verschiedenen Mustern von *Nux vomica cum epiderm.* 2,73—3,13 %, in 3 Mustern *Fabae St. Ignatii* 3,11—3,22 % Alkaloid. — Auch die über die Trennung von Strychnin und Brucin bekannten Methoden hat Verf. kritisch nachgeprüft. Er vermehrt die Zahl derselben um folgende, auf dem Princip der Zerstörung des Brucins durch Kaliumpermanganat beruhende: 0,2 g des Gemisches werden mit soviel 10 %iger Schwefelsäure erwärmt, dass vollständige Lösung eintritt. Man stellt nun in kaltes Wasser, wobei sich die Sulfate breiartig ausscheiden, setzt tropfenweise eine frisch bereitete Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 100 g 10 %iger Schwefelsäure hinzu, bis fast vollständige Farblosigkeit eintritt, resp. bis durch Zusatz einer Spur Brucin wieder Gelbfärbung eintritt, bringt das Gemisch in eine 150 cc haltende Flasche, macht mit Ammoniak alkalisch und giebt ein Gemisch von 20 g Chloroform und 30 g Aether hinzu. Man schüttelt nun 10 Minuten lang, lässt absetzen und filtrirt die Chloroformätherlösung mittels des Filtrirapparates, den Verf. eigens construiert hat, direct in ein tarirtes Kölbchen. Nach dem Abdestilliren bleibt reines Strychnin zurück. Bei *Nux vomica* variirten die Werthe für den Procentgehalt des Strychnins im Alkaloidgemisch zwischen 43,9 und 45,6, bei den Ignatiusbohnen zwischen 60,7 und 62,8. Die Zahlen bei *Nux vomica* entsprechen einer Mischung im Verhältniss der Molekulargewichte von Strychnin und Brucin. Bei den Ignatiusbohnen entspricht das Verhältniss einem Mol. Brucin auf 2 Mol. Strychnin. Es ist somit sehr wahrscheinlich, dass in beiden Samen die Alkaloide in einem einfachen, constanten Verhältnisse vorhanden sind. Dieser Umstand wäre nur dadurch zu erklären, dass die Alkaloide durch Spaltung je einer complicirten Verbindung, welche in dem genannten Verhältnisse zusammengesetzt ist, gebildet werden.

Zur Unterscheidung der Pulver von *Nux vomica* und *Ignatiusbohnen* theilt Sauvan <sup>1)</sup> eine Reihe diagnostischer Merkmale mit. Das *Nux vomica*-Pulver zunächst enthält sehr zahlreiche Haare und Trümmer von solchen, welche cylindrisch, meist kurz und isolirt sind. Von der sklerenchymatösen Hülle des Samens rühren isolirte oder in Gruppen angeordnete, bogige Zellen her, mit sehr dicken, porösen, gelben Wänden. Die Trümmer des Albumens bestehen in der Regel aus polygonalen Zellen, deren Wände in der Mitte sehr dünn sind. Die intermediären Zellschichten besitzen dickere Wände, in ihren äusseren Lagen sind die Zellen rein und mit granulirten Stoffen erfüllt. Die innere Eiweisschicht wird aus kleinen, gelben Zellen gebildet. Im *Ignatiusbohnenpulver* finden sich Eiweisstrümmer, die mit denen des *Nux vomica*-Pulvers grosse Aehnlichkeit haben. Die äussere Schicht dieses Albumens besteht aus prismatischen, stark zusammengedrängten Zellen, die innere aus polygonalen Zellen mit welligen, braunen Wänden. Haartrümmer sind selten, treten aber in Konglomeraten auf. An Stelle der Sklerenchymzellen finden sich hier stark zusammengepresste Zellen. Mit kochendem Alkali behandelt, liefert das Pulver nach dem Erkalten charakteristische, oft recht voluminöse Krystalle. Die Hauptunterscheidungsmerkmale sind nach allem folgende: Haartrümmer bei *Nux v.* sehr zahlreich, cylindrisch, kurz und isolirt, bei *Ignatius* länger, seltener, zu mehreren vereinigt. Basis der Haare bei *Nux v.* dick und breit, bei *Ignatius* verzweigt. Samenhülle: bei *Nux v.* sklerenchymatöse, einzelne oder in Gruppen angeordnete Zellen mit engem Lumen, dicken, gelben, perforirten Wänden, bei *Ignatius* ein dichtes Gewebe mit dünnwandigen Zellen. Eiweiss: innere Schicht bei *Nux v.* aus gedrängten, fast kubischen Zellen bestehend, bei *Ignatius* aus gedrängten, mehr längeren als breiten Zellen. Mittlere Schichten bei *Nux v.* aus polygonalen, dickwandigen Zellen bestehend, bei *Ignatius* polygonal aber dünnwandig. Innere Schicht bei *Nux v.* kleinzellig, braun, bei *Ignatius* aus kleinen, welligen, braunen Zellen zusammengesetzt. Nach Kochen mit Alkali und Erkalten zeigt *Ignatiuspulver* sehr charakteristische Krystalle, *Nux vomica* nicht.

Das wirksame Princip der Rinde von *Strychnos Icaja* (M'Bundu der Fetischpriester von Gabon) ist nach Gautret und Lautier <sup>2)</sup> das Strychnin. Die Verf. behandelten die frische Rinde mit verdünnter Schwefelsäure, wobei sich Gyps abschied, und machten das Filtrat mit Kalkmilch schwach alkalisch. Der Niederschlag wurde nach Waschen und Trocknen mit 90 grädigem Alkohol behandelt. Nach Abdestilliren des Alkohols erhielten sie einen gefärbten Rückstand, welchen sie in angesäuertem Wasser lösten. Die Lösung wurde durch Kalilauge neutralisirt und der entstandene Niederschlag in Benzin gelöst. Beim spontanen Ver-

1) Bull. de Pharm. de Sud-Est. I, 1896, No. 4.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, No. 9.



dunsten gab diese Lösung einen gelblichen, krystallinischen, bitteren Absatz, der durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Behandeln mit Natriumbicarbonat gereinigt wurde, worauf sich schöne Nadeln abschieden, die die chemischen wie physiologischen Strychninreactionen gaben. — Brucin fand sich in der Rinde nicht. — Das Alkaloid findet sich vorzugsweise in der Wurzelrinde; in der entrindeten Wurzel ist es nur in minimalen, in Achsen und Blättern in kaum nennenswerthen Mengen enthalten.

#### Lythraceae.

*Lawsonia inermis* L. Die Blätter liefern das im Orient seit alter Zeit beliebte Färbemittel Hennah. Der medicinische Gebrauch der Blätter scheint nicht erheblich zu sein. Sie finden Verwendung bei Wassersucht, äusserlich bei Lepra, auf Wunden, Geschwüren etc. Der wichtigste Bestandtheil der Blätter dürfte ein Gerbstoff glykosidischen Charakters sein, den man Hennotanninsäure genannt hat. Sonst enthalten sie noch 2 % Harz, das von Chlorophyll grün gefärbt ist. Die Blätter sind nach Mittheilungen von Gehe u. Co.<sup>1)</sup> und nach Untersuchungen von C. Hartwich bis 6 cm lang, bis 2,5 cm breit, zugespitzt, eiförmig, in den kurzen Blattstiel verschmälert. Die Sekundärnerven gehen vom Hauptnerven in einem Winkel von 60° ab, biegen in der äusseren Hälfte nach oben um und vereinigen sich mit dem nächst höheren Nerven. Der Hauptnerv zeigt Fasern nur auf der Unterseite; das Gefässbündel ist bicollateral, der Holztheil halbmondförmig. Die Epidermiszellen beider Seiten sind geradlinig polygonal und haben Spaltöffnungen. An der Oberseite befinden sich zwei Reihen von Palissaden, im Schwammparenchym zwei Schichten von Oxalatdrusen, die für das Blatt recht charakteristisch sind.

#### Magnoliaceae.

Th. Peckolt<sup>2)</sup> berichtete über folgende Nutz- und Heilpflanzen Brasiliens. *Talauma ovata*, auch „einheimische Magnolie“ genannt, ist ein bis 20 m hoher Baum, dessen grosse, lederige Blätter vom Volke als Thee benutzt werden, da sie getrocknet und gerieben einen angenehmen Geruch entwickeln. Peckolt fand in den frischen Blättern Wasser 55, Wachs 0,18,  $\alpha$  Weichharz 0,672,  $\beta$  Weichharz 2,655, indifferentes Harz 1,417, Harzsäure 8,818, Cumarin 0,037, Gerbsäure 0,41, Extract etc. 9,77, Asche 3,4 %. — *Michelia Champaca* L., ein Park- und Alleebaum, dessen wohlriechende Blüten vom Volke mit Ricinusöl behufs Darstellung von Haaröl macerirt werden. Die lufttrockenen Samen enthalten 32,157 % fettes Oel von kratzendem Geschmack, mehrere Harze, einen alkaloidartigen Körper etc.

1) Handelsber. 1896, Sept.

2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1896.

Ueber die *Unterscheidung des echten vom giftigen Sternanis* hat W. Laurén<sup>1)</sup> seine unter Tschirch gemachten Studien veröffentlicht. Da es nicht möglich ist, auf Grund morphologischer Kennzeichen mit absoluter Sicherheit die Diagnose zu stellen — vorausgesetzt, dass es sich nur um kleine Beimengungen handelt; bei grösseren Mengen wird man schon äusserlich leicht den echten vom giftigen Sternanis unterscheiden können — lag es nahe, die anatomischen heranzuziehen. Die vergleichend anatomische Untersuchung zeigt jedoch, dass auch in anatomischer Beziehung zwischen den beiden Früchten eine grosse Uebereinstimmung herrscht. Doch lassen sich folgende Unterschiede aufstellen. Beim echten Sternanis gehen die Pallissaden des Endocarps an der Samenmulde allmählich und nicht unvermittelt in die Sklereidenepidermis der Spaltflächen über und an der Grenze liegt bisweilen statt einer Zelle ein Paar. Bei den Sikkimifrüchten geht die dünnwandige Pallissadenepidermis ziemlich unvermittelt in die dickwandige Epidermis der Spaltflächen über. Diese letztere ist gewöhnlich beim echten Sternanis dickwandiger als bei den Sikkimifrüchten. Auch in der Anwendung der Bastzellgruppen an den Spaltflächen finden sich einige Unterschiede. Der Bastbelag ist beim echten Sternanis breiter und die Lumina der Zellen sind enger als bei den Sikkimifrüchten. Eines der besten Unterscheidungsmittel liegt in den Pallissaden, sowohl was ihre absolute Höhe betrifft, wie den Ort, wo die höchsten liegen. Die meisten Pallissaden sind beim echten Sternanis 440—550, oft 490 mik., bei den Sikkimifrüchten 325—400 oft 375 mik. hoch, also bei letzteren erheblich niedriger. Ferner liegen beim echten Sternanis die höchsten in der Nähe der Stelle, wo die Pallissaden in die Epidermis der Spaltflächen übergehen, bei den Sikkimifrüchten an der entgegengesetzt gelegenen Seite in der abgerundeten Partie. — Endlich bieten die Aleuronkörner gute Anhaltspunkte zur Unterscheidung. Die Aleuronkörner des echten Sternanis sind lange nicht so zahlreich als die der Sikkimifrüchte. Sie sind rundlig und grobkugelig. Sie quellen wenig mit Wasser und enthalten selten Krystalloide, stets zahlreiche Globoide. Die Einschlüsse sind schlecht zu sehen, das ganze Korn selbst mit guten Objectiven schwer aufzuklären. Ihr Durchmesser beträgt 10—22 mik., meist 13—17 mik. Die Aleuronkörner der Sikkimifrüchte treten sehr viel deutlicher hervor und sind leicht zu diagnosticiren und aufzulösen. Sie sind meist gestreckt-oval oder kuglich-elliptisch, glatt, nicht grob buckelig, quellen mit Wasser leichter und lassen, wenn man den mittels Einlegen in Alkohol von Fett befreiten Schnitt in Alkohol betrachtet und langsam Wasser zufließen lässt, sehr deutlich ein oder mehrere Krystalloide und zahlreiche kleine Globoide erkennen, die dem Krystalloid seitlich an- und übergelagert zu sein pflegen. Ihr Durchmesser

1) Nord. Farm. Tidskr. 1896, 293; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896, No. 31; Apoth. Ztg. 1896, 925.

beträgt 7—15, meist 10—13 mik., der Solitär 20—26 mik. Eine weitere Eigenthümlichkeit der Sikkimifrüchte ist es ferner, dass in den Aleuronzellen oft ein Solitär gefunden wird, der an Grösse die übrigen Aleuronkörner weit übertrifft und meist zahlreiche Krystalloide führt. Die Aleuronkörner der beiden Arten sind so gut von einander zu unterscheiden, dass man keines weiteren diagnostischen Hilfsmittel bedürfte, wenn der Samenkern stets ausgebildet wäre. Leider trifft man aber bei der Handelswaare oft unter zehn Samen nur bei einem einen ausgebildeten Samenkern, bei allen übrigen ist er zusammengeschrumpft oder verkümmert. Dieser Umstand setzt die Bedeutung der Aleuronkörner für die Diagnose etwas herab. Eine sehr sichere und einfache Methode zur Unterscheidung des Sternanis von den Sikkimifrüchten ist die folgende, die man mit einem einzigen Carpell, ja mit einem halben in wenigen Minuten machen kann und die sich darauf gründet, dass Sikkimi kein Anethol enthält. Man zerbricht die zu untersuchenden Carpelle in kleine Stückchen, entfernt die Samen, bringt die zerkleinerten Carpelle in ein Probirröhrchen und kocht mit 1—2 cc Alkohol einige Minuten. Dann dekantirt man in ein anderes Probirglas und verdünnt mit Wasser. Die Sikkimifrüchte geben hierbei eine klare Flüssigkeit, während der alkoholische Auszug des echten Sternanis von auffallendem Anethol milchig trübe ist. Lässt man die alkoholischen Auszüge auf zwei Uhrgläsern verdampfen, so giebt Sikkimi schön ausgebildete Krystalle (von Sikkimisäure?) in grosser Menge, der echte Sternanis dagegen nur sehr kleine undeutliche Krystalle oder gar keine.

#### Malvaceae.

Die Gewinnung des Baumwollsamensöls bildet den Gegenstand einer Dissertation von Arthur R. Lewis in Philadelphia <sup>1)</sup>. Auf die Beschreibung der mannigfachen Maschinerien, die angewendet werden, um die Samen zunächst von der noch anhaftenden Watte zu befreien, zum Enthülsen und zur Herstellung der Pressmasse, kann hier nicht eingegangen werden. Eine Tonne (20 Centner) liefert durchschnittlich 30 Pfd. Baumwolle, 250 Pfd. Oel, 750 Pfd. Presskuchen und 900 Pfd. Hüllen (70 Pfd. Verlust). Feuchter Boden giebt den besten Oelertrag; in sehr trockenen Sommern enthalten in den Südweststaaten die Samen nicht Oel genug, um die Extraction lohnend zu machen. Das rohe Oel ist tiefgelb bis rubinroth, mitunter fast schwarz. Zum Raffiniren wird es mit 12—15 %iger Natronlösung behandelt und von dem dadurch gefällten Farbstoff und Eiweiss befreit. Das Alkali wird durch Auswaschen mit sehr schwach angesäuertem kaltem Wasser entfernt und das neutrale Oel in Tanks geleitet, in denen es nach einigem Stehen hellcitronengelb wird. Der Verlust beim Raffiniren beträgt 5—8 %. Behandlung mit Chlorkalk und Schwefelsäure ist seit der Be-

1) durch Pharm. Ztg. 1896, 129.

nutzung des Oeles als Nahrungsmittel allgemein verlassen. Uebrigens wird vielfach durch Abkühlen das Stearin aus dem Oel gewonnen und zur Kerzenfabrikation benützt. Das specifische Gewicht des Oeles beträgt 0,920—0,930. Das im Handel befindliche Mehl der Oelkuchen kann noch 5,33—6,50 % Oel enthalten und giebt 8,5 % Asche (davon  $\frac{1}{10}$  Kieselsäure).

*Kapok* ist der holländische Name für die Samenhaare des weissen ostindischen Seiden-Baumwollenbaumes *Eriodendron anfractuosum*. Letzterer ist ein hoher Forstbaum mit hohem, geradem, in der Jugend stachlichem Stamme und in horizontalen Quirlen abstehenden Aesten. Die ziemlich grossen Blüten sind weiss, die Kapseln sind grün, gleichen an Gestalt einer kurzen Gurke und sind angefüllt mit schwarzen, in seidenartige Haare eingebetteten Samen, welche ein fettes Oel enthalten, das ausgepresst wird. Die Presskuchen geben ein gutes Futtermittel ab. Der Baum findet sich auch in Südamerika, Westindien und im tropischen Afrika; in Indien liefert er ein opakes, dunkelrothes Gummi, welches als Adstringens medicinische Verwendung findet. Das weiche Holz wird zum Gerben benutzt, aus der Rinde wird minderwerthige Pappe und Papier bereitet. Die jungen Wurzeln werden in Bombay medicinisch verwendet; nachdem sie getrocknet und pulverisirt worden sind, werden sie mit dem Saft der frischen Rinde und Zucker vermischt <sup>1)</sup>.

#### Meliaceae.

*Azadirachta Indica*. Juss. (*Melia Indica* Brandis). Der stattliche, bis 15 m hohe Baum findet sich wild und cultivirt in Indien, Ceylon und im Malaischen Archipel. Es finden in Indien fast alle Theile des Baumes medicinische Verwendung: Rinde, Wurzel, Blüthe, Blätter, Früchte, ein Gummi und das aus den Samen gewonnene Oel. Besonders reichliche Verwendung scheint die Rinde des Stammes und der Aeste zu finden (*Cortex Margosae*) als Tonicum und Antiperiodicum; ferner gelten die Wurzelrinde, die Blätter und die Früchte als Anthelmintica, die Blätter ausserdem als Heilmittel bei Blasensteinen und bei Syphilis. Ueber die Bestandtheile, denen man etwa die medicinische Wirkung zuschreiben könnte, sind wir wenig unterrichtet. Cornish hat 1856 in der Rinde ein Alkaloïd gefunden, dessen Existenz nach neueren Angaben angezweifelt werden muss. Brughton (1873) giebt an, dass das bitterschmeckende Princip der Rinde ein Harz sei. Gehe u. Co. <sup>2)</sup> haben die Blätter der Pflanze und die Wurzelrinde vorgelegen. Das Blatt ist unpaarig gefiedert mit 9—15 Paaren von Fiederblättchen. Das einzelne Blättchen ist lang zugespitzt, buchtig gezähnt. Der Geschmack ist recht unangenehm, ekelreggend, jedenfalls nicht bitter, nicht schleimig. Die von C. Hartwich vorgenommene Untersuchung des Baues hat be-

1) Bull. Royal Gard. Kew 1896, No. 119.

2) Handelsber. 1896, Sept.

sonders charakteristische Elemente oder Zellenanordnungen nicht zu Tage gefördert. In den Pallissaden der Oberseiten finden sich kleine Oxalatdrüsen, um die Gefässbündel Einzelkrystalle. Die Zellen des Schwammparenchyms sind an der Unterseite ziemlich dicht zusammenstehend und etwas gestreckt, so dass auch hier ein, wenn auch wenig ausgeprägtes, Pallissadengewebe entsteht. Die Gefässbündel zeigen beiderseits einen Faserbelag. Die Epidermiszellen der Oberseite sind oft in ganzen Komplexen durch Querwände getheilt, so dass streckenweise eine Hypodermis entsteht. Ob diese Zellen Schleim enthalten, konnte nicht entschieden werden, da man sie, um die Gewebe deutlich zu machen, mit sehr energischen Reagentien behandeln muss. Nebenbei sei bemerkt, dass die Blätter zuweilen unter den Tinnevelly-Sennesblättern vorkommen. Die Wurzelrinde besteht aus sehr faserigen Stücken, aussen rothbraun mit gelbbraunen Korkflecken, innen weisslich, schiefgestreift. Der weissliche Querschnitt lässt mit der Lupe kleine braune Flecken erkennen. Die Rinde schmeckt stark bitter, giebt mit Wasser einen weisslichen Auszug, der, wie bemerkenswerth ist, keinen Gerbstoff enthält. Die Innenrinde hat Markstrahlen, die 2—3 Zellreihen breit sind; die Baststrahlen sind deutlich geschichtet aus Fasergruppen und zwischen denselben befindlichem Weichbast, der in der Mitte jedes Streifen seine schmale Zone kollabirter Siebröhren erkennen lässt.

*Soyimida febrifuga* Juss ist heimisch in Indien und auf Ceylon. Man verwendet die Rinde als Adstringens und Tonicum und geradezu als Ersatz der Chinarinde bei intermittirenden Fiebern, bei Diarrhöe und Dysenterie. Im Laufe der Zeit sind offenbar von einander im anatomischen Bau abweichende Rinden als vom genannten Baume stammend in den Handel gekommen. Gut übereinstimmend sind die Beschreibungen von Moeller (Baumrinden, S. 264) und von Lanessan in den Anmerkungen zur französischen Uebersetzung von Flückiger und Hanbury's Pharmacographia (II, S. 338), wie auch Dymock in der Pharmacographia Indica (I, S. 338) ungefähr dieselben Angaben macht. Von Rinden, auf welche die Beschreibungen genannter Autoren ziemlich passten und nach welchen die Rinde bitter und adstringirend schmeckt, Wasser schnell rothbraun färbt und viel eisengrünenden Gerbstoff enthält, ganz verschieden ist eine neue Sendung dieser Droge. Dieselbe besteht nach Mittheilungen von Gehe u. Co.<sup>1)</sup> und Untersuchungen von C. Hartwich aus bis 6 cm langen, 5 cm breiten; bis 2 cm dicken Stücken, die aussen mit grauem, rissigem Kork bedeckt sind. Wo dieser abgesprungen ist, zeigt die Rinde eine braune Farbe mit deutlich violettem Stich, an der Innenseite ist sie dunkelrothbraun, feinstreifig. Der Geschmack ist adstringirend, aromatisch-brennend. Der wässrige Auszug ist kaum gelblich; er enthält reichlich eisenbläuernden Gerbstoff. Auf dem Querschnitt zeigt die Rinde spärliche Streifung und hellere Flecken.

1) Handelsber. 1896, Sept.

Der Kork besteht aus ziemlich hohen Zellen, die an den Seiten- und Innenwänden stark verdickt sind. Die Mittelrinde zeigt radial-gestreckte Parenchymzellen, theils mit rothbraunem Inhalt, theils mit Stärke in kleinen runden Körnern. Die Mittelrinde enthält als sehr charakteristisches Element Gruppen nicht stark verdickter, poröser, radial gestreckter Steinzellen. Diese Zellen finden sich auch in den äusseren Theilen des Bastes, der ausserdem kleine Gruppen stark verdickter kurzer, verbogener Fasern enthält. Neben den Fasern mit zugespitzten Enden kommen solche vor, die besonders kurz und an den Enden gerade abgeschnitten sind; man wird sie als „Stabzellen“ bezeichnen müssen. Die Fasergruppen sind von Zellen mit Einzelkrystallen umgeben. Die Markstrahlen sind bis 3 Zellreihen breit, bis 50 Zellen hoch und ihre Zellen wenig radial gestreckt; sie haben braunen Inhalt, wie die Zellen der Mittelrinde. Abgesehen von den anderen Unterschieden ist diese neueste, als Soymida eingeführte Rinde durch die violette Farbe und die sklerotischen Gruppen der Mittelrinde ausserordentlich charakterisirt. Dymock's Angaben dürften wohl am meisten auf die echte Rinde passen.

#### Menispermaceae.

*Jateorrhiza Columba.* Bei seinen im Verein mit Schemmann ausgeführten Untersuchungen über die Bestandtheile der *Colombowurzel* ist A. Hilger<sup>1)</sup> zu practisch wichtigen Ergebnissen gelangt. Die Untersuchungen zielten darauf hin, einmal eine zweckmässige Methode der Abscheidung der Hauptbestandtheile der *Colombowurzel*: Columbin und Colombosäure ausfindig zu machen und andererseits die chemischen Beziehungen dieser Stoffe zu einander und ihre Eigenschaften eingehender zu studiren. Dabei ergab sich zunächst folgendes für die *Werthbestimmung der Colombowurzel und ihrer Extracte* geeignetes Verfahren: Die zerkleinerten Wurzeln werden mit siedendem Aether wiederholt extrahirt, wobei das in der Wurzel enthaltene Columbin vom Aether fast vollständig aufgenommen wird. Die ätherische Lösung scheidet während des Erkalstens ein nur schwach gefärbtes, mit etwas Fett und Cholesterin verunreinigtes Columbin aus, welches nach Waschen mit kaltem Alkohol aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und rein erhalten wird. Der nach der Behandlung mit siedendem Aether verbleibende Rückstand wird mit Alkohol von 90 Vol.-Procent in der Siedehitze erschöpft, die alkoholischen Lösungen werden durch Destillation vom Alkohol befreit und die nun erhaltenen Rückstände mit verdünnter Kalkmilch ausgekocht. Die filtrirten Lösungen werden mit Salzsäure zerlegt, wodurch ein noch Berberin und auch etwas Columbin enthaltender Niederschlag von Colombosäure ausfällt. Dieser wird so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser die Berberinreaction nicht mehr giebt, d. h. auf Zusatz von etwas concentr. HCl und tropfenweise Chlorwasser eine

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1896, No. 1.

rothe Zone nicht mehr entsteht. Nachdem der Niederschlag — um das noch vorhandene Columbin zu entfernen — nochmals mit siedendem Aether behandelt worden ist, wird er wiederum in verdünnter KOH gelöst, abermals mit Salzsäure ausgefällt und hierauf mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Das Columbin bildet weisse Krystallnadeln, unlöslich in kaltem und heissem Wasser, ebenso in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in siedendem Chloroform, siedendem Alkohol und siedendem Aether. Schmelzpunkt  $182^{\circ}$ . Columbin reagirt neutral und ist wasserfrei; seine Molekularformel wurde zu  $C_{21}H_{24}O_7$  ermittelt (Boedeker hatte früher  $C_{21}H_{22}O_7$  gefunden). Durch Einwirkung von verdünnten Säuren und Alkalien auf Columbin entsteht eine einbasische Säure von der Formel  $C_{21}H_{24}O_7$ , welche mit der Colombosäure vollkommen identisch ist. Columbin darf als das innere Anhydrid der Colombosäure angesehen werden. Die Colombosäure bildet ein gelbes, beim Aufbewahren braun werdendes amorphes Pulver, von dem Geruche der Colombowurzel, in Wasser und Aether unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. In Alkali löst sich die Säure mit rother Farbe und wird durch verdünnte Säuren mit gelber Farbe wieder ausgeschieden. Die Colombosäure kann als eine einbasische Säure von der Formel  $C_{20}H_{21}O_4 \cdot CO \cdot OH$  angesehen werden, welche vermuthlich einen aromatischen Kern mit einer  $OCH_3$ -Gruppe enthält. Die Annahme von Boedeker, dass Colombosäure an Berberin gebunden in der Wurzel enthalten ist, wird bestätigt. Daneben ist Columbin vorhanden.

Ein *fluorescirender Bestandtheil der Colombo* wurde von A. Gunn<sup>1)</sup> aufgefunden und wie folgt zu isoliren versucht: 50 cc Colombotincur wurden mit 5 cc verd. Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die gelbe, ätherische Lösung wurde während einiger Minuten mit Thierkohle geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat wurde nun mit einer 1 %ig. Ammoniaklösung geschüttelt und vom Niederschlage abfiltrirt, worauf die filtrirte Flüssigkeit die Fluorescenz in besonders schöner Weise zeigte. Der fragliche Körper kann möglicher Weise Aeskulin oder Berberin sein.

Eine von *Cascinium fenestratum* stammende falsche Colombo wurde beobachtet<sup>2)</sup>.

*Tinospora cordifolia* Miers. Die Stämme und Wurzeln dieser im tropischen Vorder- und Hinterindien heimischen Schlingpflanze liefern die seit längerer Zeit bekannte Gulancha der indischen Medicin. Die Droge findet anscheinend ausgedehnte Verwendung als Fiebermittel, dann gegen secundäre Formen der Syphilis, Rheumatismus und gegen Schlangenbisse. Ueber ihre Bestandtheile weiss man noch recht wenig. Man hat in kleinen Mengen ein Alkaloid gefunden, das Berberin zu sein scheint, ferner einen bitterschmeckenden Stoff, der glykosidischer Natur ist. Eine

1) Pharm. Journ. Transact. 1895, No. 1303, 1150.

2) The Brit. and Colon. Drugg. 1896, No. 14.

chemische Untersuchung der Droge, über welche Gehe u. Co.<sup>1)</sup> und C. Hartwich berichten, bringt hoffentlich einige weitere Aufklärung.

## Mimosaceae.

*Acacia Arabica Willd.* Die Rinde dieses in Afrika, Arabien und Indien vorkommenden Baumes enthält nach Mittheilungen von Gehe u. Co.<sup>2)</sup> 22–31% Gerbstoff; sie dient als Gerbmateriel. Verwendung findet sie vielleicht auch als adstringirendes Arzneimittel.

Einige *Acacia*arten wurden von Schweinfurth dem Museum der Pharm. Society überreicht und von Holmes<sup>3)</sup> wie folgt aufgezählt: 1. *Acacia Senegal, Willd.* Der Baum wird als Stammpflanze des feinen weissen Kordofan-Gummis beschrieben. Sein Gebiet erstreckt sich von Nubien bis zum Senegal. In Westafrika wird er „Verek“, in Ostafrika „Hashal“ genannt. 2. *Acacia Séyal, De C.* Der Baum wird im Verein mit *A. stenocarpa* „Taleh“ genannt und giebt nach Schweinfurth den grössten Theil des bräunlichen Sudan-Gummis, welches an Ort und Stelle „Talea“-Gummi genannt wird. 3. *Acacia Séyal, De C., Var. multijuga.* Dieser Baum giebt ebenfalls Gummi, aber nur südlich des 10. Grades nördlicher Breite. 4. *Acacia fistula, Schwf.* Der Baum gedeiht in grossen Beständen in der Gegend von Gedaref, im südlichen Nubien und in der Prov. Sennaar. Der einheimische Name ist „Ssoffar“ oder pfeifender Baum, ein Name, welcher von dem flötenden Geräusch herkommt, welches durch den Wind verursacht wird, wenn derselbe durch die am Grunde häufig von einem Insect durchlöcherten Dornen saust. Das Gummi ist als Gedaref-Gummi bekannt, auch stammen wahrscheinlich einige sogenannte Sennaar-Gummata von der Pflanze.

Ueber eine neue Reaction und einen neuen Körper aus dem Gambir-Catechu berichtet K. Dieterich<sup>4)</sup> in einer eingehenden Arbeit, in welcher die Unterscheidungsmerkmale von Pegu- und Gambir-Catechu besprochen resp. ergänzt werden. Zunächst fand Verf. im Gambir (von *Uncaria Gambir*), nicht aber im Pegu-Catechu (von *Acacia Catechu*) einen grün fluorescirenden Körper, den er durch Lösen der Droge in Kalilauge, Ausschütteln mit Petrolbenzin und Verdunstenlassen der intensiv fluorescirenden Lösung als eine harzige, amorphe, stickstofffreie Masse erhielt, die in Alkohol, Chloroform, Aether und Petroläther löslich war und darin dieselben Fluorescenzerscheinungen zeigte. Weder in Pegu-Catechu noch in einer Reihe anderer Harze liess sich der Körper nachweisen. — Weitere Unterschiede zwischen beiden Catechusorten sind folgende: Kocht man Gambir in alkoholischer Lösung mit starker Salzsäure (circa 10 Tropfen auf 10 cc einer 2%ig. Lösung), so färbt sich die hellrothe Lösung nach 10 Minuten im Dampfbade blutroth. Pegu-Catechulösung hat schon eine rothe Farbe, die nach dem Kochen mit Salzsäure und Zusatz von Wasser

1) Handelsber. 1896, Sept.

2) Ebenda.

3) Pharm. Journ.

4. Ser., 1896, No. 1382.

4) Pharm. Centralh. 1896, 856.



fast verschwindet, was bei Gambir nicht der Fall ist. Gambir wird in verdünnter alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid ebenso grün wie Pegu-Catechu; letzteres wird aber fast gleichzeitig missfarbig und braun und giebt einen Niederschlag, der dunkelbraun aussieht und mit Alkalien blauviolett wird. Die grüne Farbe beim Gambir, wie sie Eisenchlorid hervorruft, bleibt viel länger bestehen, ist auch weit heller und intensiver, als diejenige des Pegu-Catechu. Eisenoxydulsalze färben die Lösung von Gambir grün, diejenige von Pegu-Catechu grau und erzeugen einen missfarbigen Ton. Alkoholische Kalilauge bringt in der verdünnten spirituösen Lösung des Pegu-Catechu sofort eine violette Fällung hervor, während bei einer Lösung von Gambir unter denselben Umständen nur eine gelbweisse Fällung eintritt. Kocht man beide alkalische Flüssigkeiten neben einander im Dampfbade, so scheidet sich beim Pegu-Catechu sofort ein schwarzer Harzniederschlag aus, während die überstehende Schicht blutroth gefärbt ist. Gambir zeigt ein ganz anderes Verhalten, indem die Flüssigkeit beim Kochen nicht klar wird, sondern trübe, jedoch hellfarbig bleibt. Im Allgemeinen unterscheiden sich beide Catechusorten schon durch ihre Löslichkeit. Das Gambir ist leicht und völlig klar in Alkohol — wenn auch nur theilweise — löslich, das Pegu-Catechu löst sich weit schwerer, dunkler und trübe. In Wasser ist letzteres dafür leichter löslich, als ersteres. — Die vom Deutschen Arzneibuch für den Aschengehalt angenommene Grenzzahl (6%) ist zu hoch gegriffen und entspricht schon deshalb nicht den Thatfachen, weil Gambir im Allgemeinen viel aschereicher ist als Pegu-Catechu. Ein einigermaassen gutes, für pharmaceutische Zwecke brauchbares und zur Prüfung nach dem Arzneibuch qualificirbares Gambir darf nicht über 5% Asche, ein Pegu-Catechu nicht über 4% Asche haben. In keinem Falle ist es richtig, wie das Deutsche Arzneibuch es durchführt, diese beiden Sorten als gleichgeartet und gleichwerthig zu behandeln und zwei so verschiedene Körper „einer“ Prüfung und Identitätsreaction zu unterwerfen. Dieterich bringt auf Grund seiner Versuche für Catechu folgende Identitäts- und Prüfungsmethode in Vorschlag und empfiehlt dieselbe als Ersatz der ungenügenden, den Thatfachen nicht entsprechenden Fassung des Deutschen Arzneibuchs:

#### Catechu.

Das sowohl aus den Blättern von *Uncaria Gambir* gewonnene und Gambir = *Catechu citrinum* genannte Extract, als auch das aus dem Splintholz der *Acacia Catechu* gewonnene und Pegu-Catechu = *Catechu tuscum* genannte Extract.

Gambir-Catechu stellt erdige weissliche Massen dar, die mit Glycerin angerieben bei 200maliger Vergrößerung krystallinisch erscheinen. Der Geschmack ist bitterlich, zuletzt süsslich. Eisenchlorid ruft in der verdünnten, weingeistigen Lösung eine grüne Färbung hervor, die nicht sofort in Braun übergeht.

Versetzt man 3 g Gambir mit 25 cc wässriger Normal-Kalilauge, 100 cc Wasser und 50 cc Benzin von spec. Gew. 0,700 und schüttelt einige Male im Scheidetrichter um, so zeigt nach Trennung beider Schichten das

Benzin im auffallenden Lichte eine mit der Einwirkungsdauer der Lauge zunehmende intensiv grüne Fluorescenz.

Die beim Kochen von 20 Th. Gambir mit 200 Th. Weingeist zurückbleibenden Pflanzentheile dürfen, bei 100° getrocknet, nicht mehr als 3 Th. betragen.

100 Th. Gambir dürfen nicht mehr als 5 Th. Asche hinterlassen.

Pegu-Catechu stellt dunkelbraune Massen oder Blöcke von grossmuscheligem Bruch dar, die mit Glycerin angerieben bei 200maliger Vergrösserung mehr oder weniger krystallinische Structur zeigen.

Eisenchlorid ruft in der verdünnten weingeistigen Lösung eine grüne Farbe hervor, die sofort in Braun übergeht. Der hierauf entstehende Niederschlag wird mit Alkalien blauviolett.

Pegu-Catechu zeigt in alkalischer Lösung keinesfalls die Fluorescenzreaction des Gambir.

Die pflanzlichen Rückstände wie oben bestimmt dürfen 3 Th. nicht überschreiten, die Asche von 100 Th. Pegu-Catechu nicht mehr als 4 Th. betragen.

Dass unter dem Namen *Panbotano von Mexiko* Theile verschiedener Pflanzen im Handel sind, wird auch von Jules Dinan<sup>1)</sup> in einer, dieser in Mexiko als Fiebermittel geschätzten Droge gewidmeten Arbeit hervorgehoben, in welcher folgende Beschreibung des echten Panbotano gegeben wird. Hiernach besteht die Droge, wie sie im Handel vorkommt, aus 15—20 cm langen Wurzelfragmenten von sehr variablem Durchmesser und wenig bemerkbarem Geruche. An fast allen Stücken ist eine Drehung der Wurzel um sich selbst nicht zu verkennen. Die Rinde, die etwa auf Schnitten  $\frac{1}{3}$  des ganzen Durchmessers einnimmt, ist aussen braunröthlich, rau und warzig, innen gelblich; der Bruch ist faserig. Die innere Portion ist holzig, strohgelb, aber an der Luft dunkler werdend. Das Holz hat nach den Untersuchungen von Heim den eigenthümlichen unregelmässigen Holztypus der Mimosen. Die Pflanze, welche die Droge liefert, wird auf eine oder mehrere Arten der Gattung *Calliandra* zurückgeführt.

Ueber *Panbotano*, seine Zusammensetzung und physiologische Wirkung berichtete Pouchet<sup>2)</sup>. Es wurden 2,6 kg der Wurzel untersucht, und darin gefunden: 1. eine bemerkenswerthe Menge Saponin, 2. ein noch nicht genau charakterisirtes Alkaloid, dessen salzsaure Verbindung ein krystallisirtes, wasserlösliches Salz darstellt, welches mit den allgemeinen Alkaloidreagentien fällbar ist; das Alkaloid übt eine Wirkung auf das Froschherz aus, die indessen aus Mangel an Material nicht genauer studirt werden konnte; 3. ein in verdünnten Alkalien lösliches und diese neutralisirendes gefärbtes Harz, welches ebenfalls eine Herzwirkung ausübt; 4. eine andere, farblose, harzige Substanz ohne physiologische Wirksamkeit. Die Wirkung des ersten Harzes wie die des Alkaloids vergleicht Pouchet mit der des Chinins, indessen bedürfen die Versuche noch weiterer Wiederholungen. Bocquillon bemerkte hierzu, dass im Stamme von Panbotano von einem mexikanischen Forscher ein Glykosid gefunden worden sei, welches Pouchet indessen für Saponin hält.

1) Thèse Paris 1896.

2) Bull. génér. de Thér. 1896, Juni.

## Monimiaceae.

Th. Peckolt<sup>1)</sup> beschreibt folgende brasilianische Nutz- und Heilpflanzen: *Citrösma oligandra* Tul. aus der Gattung Sipuruna ist ein kleiner diöcischer Baum Brasiliens, dessen Früchte wegen ihres eigenthümlichen Geruches Stinkfrucht genannt werden, und dessen frische Blätter in Brasilien officinell sind. Letztere besitzen ebenfalls einen eigenthümlichen Geruch und enthalten 0,5 % ätherisches Oel. Sie werden innerlich als Stimulans bei Flatulenz und Leberaffectionen angewendet. *C. cujabana* Mart., ein kleiner Strauch, der in seiner Heimath wilder Limonenbaum genannt wird, enthält in fast allen Theilen ätherisches Oel von bergamottartigem Geruch. Die Blätter werden ebenfalls als Arzneimittel verwendet. *C. apiosyce* Mart. wird ebenfalls Limonenbaum, nebenher aber auch Cidreiramelisse und wilder Kaffee genannt. Es ist ein in allen Theilen stark nach Melisse und Citrone riechender Strauch, dessen Blätter wie die von *C. oligandra* benutzt werden, besonders aber als Volksheilmittel gegen Husten. *C. guianensis* ist den vorhergenannten ähnlich, soll jedoch den stärksten Geruch entwickeln. — *Mollinedia laurina* Tul., ein Baum, dessen Blätter zu Bädern bei Rheumatismus und dessen Holz zur Bereitung von Kohle zu Sprengpulver Verwendung findet. Das Holz von *M. elegans* wird zur Anfertigung von Reifen und Sieben verarbeitet.

## Moraceae.

Ueber *koreanisches Papier*, seine Darstellung, Eigenschaften und Verwendbarkeit liegen Mittheilungen vor<sup>2)</sup>. Das Rohmaterial der vorzüglichsten Sorte liefert der Papiermaulbeerbaum, *Broussonetia papyrifera*, welcher in dem warmen und feuchten Klima im Süden der Halbinsel wild wie cultivirt gleich gut gedeiht. Man verarbeitet nur die Rinde des Baumes, welche im Frühjahr, da sie sich leicht ablösen lässt, gesammelt wird. Bei fortwährendem Schütteln und Schlagen wird die Rinde in mit Holzasche stark versetztem Wasser zu einem dicken Brei eingekocht, sodann schöpft man mit grossen Löffeln von der Masse und breitet diese mit einer kreisförmigen, viel Geschicklichkeit erfordernden Handbewegung auf sehr feinem Bambusgeflecht, welches auf Rahmen über seichte hölzerne Kufen gelegt ist, möglichst gleichförmig aus. Je dünnere Schichten man erzielt, desto feiner wird das Papier. Die Operation wird wiederholt, die Wassertheile tropfen in die Kufe ab und das Papierzeug erhält bald die gewünschte Consistenz. Die Trocknung erfolgt auf von unten erwärmten Dielen; ist sie genug weit vorgeschritten, dann werden die Bogen einzeln auf eine andere erwärmte glatte Fläche gebracht und mit der Hand geglättet. Eine zweite Sorte Papier wird aus altem Stoff und Papierabfällen dargestellt. — Das koreanische Papier ist durch eine ganz ausserordentliche Festigkeit ausgezeichnet.

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 1896.

2) Apoth. Ztg. 1896, 107.

## Myricaceae.

Der in der Rinde von *Myrica nagi* enthaltene Farbstoff wurde von A. G. Perkin und J. J. Hummel<sup>1)</sup> untersucht. *Myrica nagi* ist ein immergrüner Baum, den wir im tropischen Himalaya, in dem Khasiagebirge, auf den Malayischen Inseln sowie in Japan antreffen. Die zum Gerben und gelegentlich auch zu medicinischen Zwecken verwendete Rinde enthält einen gelb färbenden, gelbe Nadeln bildenden Farbstoff von der Formel  $C_{15}H_{10}O_8$ . Er gleicht dem Quercetin; die Verbindungen mit Mineralsäuren bilden orangefarbene bis orangerothe Nadeln und werden durch Wasser in freie Säure und Farbstoff zersetzt. In concentrirten Alkalilösungen löst sich der Farbstoff mit orangefarbener Färbung, verdünnt man jedoch die Lösung und setzt sie der Luft aus, so wird sie zunächst grün, dann tiefblau und endlich rothviolett. Die durch den untersuchten Farbstoff bewirkten Farbentöne gleichen denjenigen, die man durch Quercetin hervorruft. Die Benzoylverbindung schmilzt bei 233—236°, die Acetylverbindung bei 203—204° und bildet farblose Nadeln. Durch Alkalischemelze erhält man Phloroglucin und Gallussäure, unter der Einwirkung von Brom entsteht wahrscheinlich ein Tetrabromderivat des Farbstoffs. Die Untersuchungen ergaben, dass der in Rede stehende Farbstoff, dem die Verfasser den Namen Myricetin beilegen, wahrscheinlich ein Hydroxyquercetin ist. Die Menge des in der Droge enthaltenen Farbstoffs beträgt 0,23—0,27%, der Gehalt an Gerbstoff ca. 27,30%.

## Myristicaceae.

Ueber ein neues Kino in verschiedenen Arten von *Myristica* *Ostasiens* berichtete Ed. Schaer<sup>2)</sup>. Derselbe weist nach, dass nicht nur *Myristica malabarica* Lam., aus der in Südindien ein derartiges Product durch Einschnitte gewonnen wird, sondern auch *Myristica glabra*, *M. succedanea* und auch *M. fragrans* zu dessen Gewinnung beitragen können.

Die Resultate der eingehend beschriebenen Untersuchung lassen sich in nachstehender Weise zusammenfassen: I. Die eingetrockneten Säfte der Rinde verschiedener asiatischer *Myristica*-Arten wie z. B. *M. malabarica* Lam. und *M. fragrans* Houltt weisen hinsichtlich ihrer äusseren Merkmale und ihrer physikalischen Eigenschaften nur geringe Unterschiede gegenüber dem officinellen Malabar-Kino auf. — II. Diese Substanzen, die als *Myristica*-Kino bezeichnet werden könnten, stimmen in ihrem durch die Bestandtheile gegebenen chemischen Verhalten in allen wichtigeren Punkten mit dem Kino von *Pterocarpus Marsupium* überein. Es lässt sich somit constatiren, dass Secrete von sehr ähnlicher Beschaffenheit

1) Chem. News 1896, Vol. 74, No. 1918, 104.

2) Pharm. Journ. Transact. 1896, Aug., 117; ausführliches Referat in Apoth. Zig. 1896, 757.

und zum Theil von sehr naher Analogie mit dem officinellen Kino in den Familien der Leguminosen (*Pterocarpus*, *Butea*, *Milletia*), der Saxifragaceen (*Ceratopetalum*), der Myrtaceen (*Eucalyptus*, *Angophora*) und der Myristicaceen (*Myristica*) vorkommen. — III. Das M.-Kino unterscheidet sich, soweit die Beobachtungen gehen, von dem Malabar-Kino (*Pterocarpus*) und wahrscheinlich auch von *Butea*- und *Eucalyptus*-Kino dadurch, dass dasselbe in dem naturellen, durch Eindampfen des frischen Saftes bewirkten Zustande kleinere oder grössere Mengen eines deutlich krystallinischen Calciumsalzes, bezw. Calciumtartrat, enthält, welch letzteres in dem flüssigen Saft suspendirt ist und sich daraus absetzt. Durch diese charakteristische Beimengung kann dasselbe leicht von dem officinellen Kino und vermuthlich auch von den übrigen im Handel befindlichen Kino-Arten unterschieden werden.

#### Myrtaceae.

Die *oblito-schizogenen Secretbehälter der Myrtaceen* sind als Folge der von Tschirch ins Werk gesetzten Untersuchungen über die Secrete von G. Lutz<sup>1)</sup> bearbeitet worden. Die Secretbehälter der Myrtaceen weichen von den 3 typischen Gruppen der schizogenen, lysigen und schizolysigen Behälter nicht unwesentlich ab. Sie entstehen in den jüngsten Knospenblättchen resp. im Vegetationskegel aus einer meist grösseren Epidermiszelle, die durch wiederholte Theilungen zu einem schizogenen Behälter wird, dessen Secernirungszellen das Secret aus einem resinosen Belag absondern. Diese Zellen fangen später an zu obliteriren, vergrössern also den Inter-cellularraum auf diese Weise und verkorken später häufig. In dem Maasse, wie das Secret an Menge gewinnt, schwindet der resinose Belag; bei fertigen Behältern sind die Inter-cellularräume vollständig mit Secret gefüllt und die resinogenen Beläge sind geschwunden. Von diesem Typus weichen *Tristania laurina*, *Pimenta acris* und *Eucalyptus citriodora* in einigen in der Arbeit mitgetheilten Punkten ab.

*Eucalyptus*. Ueber *Aromadendrin* oder *Aromadendrinsäure* der trübenden *Eucalyptus*-Kino-Arten machte Henry G. Smith<sup>2)</sup> eingehende Mittheilungen. Verf. hatte im Verein mit Maiden im Eudesmin die Substanz gefunden, welche die Trübung einer erkaltenden wässerigen Lösung von *Eucalyptus hemiphloia*-Kino verursacht. Zugleich war in dem Kino ein anderer Körper Namens „Aromadendrin“ gefunden worden, der inzwischen näher untersucht worden ist. In einem Kinomuster von *Eucalyptus calophylla*, welches Eudesmin nicht enthielt, wurde die Trübung ausschliesslich durch Aromadendrin erzeugt. Aus diesem Kino wurde das Aromadendrin hergestellt, indem man das feine Pulver mit wenig Wasser behandelte und mit Aether erschöpfte, das Aromadendrin auskrystallisiren liess und durch Umkrystallisiren aus

1) Arch. d. Pharm. Bd. 234. 1896, Heft 2.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 12.

absol. Alkohol und kochendem Wasser reinigte. Es stellte dann eine weisse Krystallmasse da, die sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe löste, beim Erhitzen orangefarben wurde. In Salpetersäure löste sich der Körper karmoisinroth, in Kalilauge gelb; er schmolz bei  $216^{\circ}$  C. und zeigte sich in Chloroform unlöslich. Zusammensetzung bei  $120^{\circ}$  getrocknet  $C_{29}H_{36}O_{12}$ , lufttrocken  $C_{29}H_{36}O_{12} + 3H_2O$ . Aromadendrin ist löslich in Aether, Essigäther, Alkohol und Amylalkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther. Kupfersulfat oder -Acetat gab einen grünlichen Niederschlag, Goldchlorid eine purpurne Färbung, Silbernitrat wird reducirt, ebenso wie ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung; mit Alkalien wird die Lösung gelb bis orangefarben, mit Eisenchlorid purpurartig braun, Eisenacetat giebt einen Niederschlag. 2,777 Th. kaltes Wasser lösen 1 Th. Aromadendrin. Es wurden einige Salze dargestellt, die indessen wenig charakteristisch waren. Smith hält es für wahrscheinlich, dass zwischen dem Aromadendrin und den Gerbstoffen der trüben Eucalyptuskinos gewisse Beziehungen existiren. Die Reactionen der durch Schmelzen des Körpers mit Kaliumhydroxyd erhaltenen Producte zeigen, dass Phloroglucin und Protocatechusäure gebildet werden. Das Kinoin aus Malabarkino ähnelt dem Aromadendrin in mancher Beziehung. Erhitzt man Aromadendrin in Glycerol, so kann man dem Product einen intensiv gelben Farbstoff entziehen, der mit „Kinogelb“ bezeichnet werden kann. Das Aromadendrin ist geruchlos und schmeckt schwach süsslich. Der Ausdruck „Aromadendrinsäure“ soll ein Analogon von „Catechusäure“ vorstellen. Eine Methode der Trennung von Eudesmin und Aromadendrin wird in Aussicht gestellt.

Bei der Untersuchung der *biologischen Wirksamkeit von Eucalyptus globulus* beobachtete M. Musmeci<sup>1)</sup>, dass in einer Mischung eines Decoctes von Fol. Eucalypti und einer Strychninsalzlösung ein Niederschlag entstand, während die überstehende Flüssigkeit ihren bitteren Geschmack vollständig verloren hatte. Auf diese Beobachtung gründeten sich Versuche, um festzustellen, ob Eucalyptus als Gegengift bei Strychninvergiftungen Anwendung finden könne. Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass man das Eucalyptusdecoct zu Magenspülungen bei Strychninvergiftungen neben den anderen bekannten Gegenmitteln anwenden sollte. Weitere Mittheilungen über noch anzustellende Versuche mit anderen Eucalyptuspräparaten sind vorbehalten. (Es dürfte sich bei der Beobachtung des Verfassers doch wohl um eine Wirkung der in den Eucalyptusblättern enthaltenen Gerbsäure handeln. Die Gegenwart von Gerbsäure in den Eucalyptusblättern ist aber ebenso wenig neu, wie die Anwendung von Gerbsäure als Gegengift des Strychnins. Ref.)

*Eugenia Pimenta* D. C. Ueber die als Piment oder Nelkenpfeffer bekannte Droge, die getrockneten Beeren von *Eugenia*

1) Giornale medico del Regio esercito 1896, 4, 289.

*Pimenta D. C.*, hat Sawyer im Imperial Institute Journal<sup>1)</sup> einen ausführlichen Aufsatz veröffentlicht. Die genannte Pflanze findet sich auf Kalkboden in der Nähe der Küste von Cuba, Hayti, Trinidad, Domingo, Antigua, den Leeward- und Windwardinseln, und mehr oder weniger auf allen Inseln des caraischen Meeres, doch ist sie am häufigsten in Jamaika, das fast die Hälfte alles in Nordamerika verbrauchten Piments producirt. Uebrigens kommt *Eugenia Pimenta* auch in Centralamerika, in Mexiko, Venezuela und Costa Rica vor. Sie ist ein 20—30, mitunter über 40 Fuss hoher Baum mit schlankem Stamme, oben stark verästelt, mit glatter, grauer, aromatischer Rinde und 4—6 Zoll langen, viel ätherisches Oel enthaltenden Blättern. Eigentliche Cultur findet nirgends statt, auch auf Jamaika begnügt man sich damit, thunlichst das Unterholz und die Lianen fernzuhalten. In den hauptsächlichsten Pimentdistricten von Jamaika (Manchester, oberhalb Kingston, St. Ann's) giebt es in der Seehöhe von 6000 Fuss grosse Pimentwälder. Die reife, dunkelbraune Beere verliert das Aroma, das der grünen eigenthümlich ist, weshalb man letztere in ausgewachsenem Zustande sammeln muss. Man trocknet sie an der Sonne, nachdem man sie durch Wannen von den Stielen befreit hat, wozu in der Regel 12 Tage erforderlich sind, bis sie eine röthlich braune Farbe angenommen haben. In einzelnen Localitäten und bei Regenwetter dörft man sie im Ofen. In Benteln wie Kaffee verpackt werden sie dann nach Kingston gebracht. Mitunter wird Piment mit einem mexikanischen Gewürze, das *Pimenta de Tabasco* heisst, verfälscht. Dieses stammt von *Myrtus Tabasco* und ist grösser und weniger aromatisch; vielleicht handelt es sich nur um eine Varietät von *Eugenia Pimenta*. Ein dem Piment ähnliches Product liefert *Myrcia pimentoides D. C.*, eine westindische, jetzt in Ostindien cultivirte Myrtacee, deren Blätter, Beeren und Blütenknospen brennend und aromatisch wie die von *Myrcia acris* schmecken, deren Blätter die sog. Bayblätter bilden. In den Vereinigten Staaten wurden während des amerikanischen Krieges die Beeren von *Laurus Benzoin* als Ersatzmittel gebraucht, welche viel fettes Oel (33 %) und 4—5 % ätherisches Oel enthalten. Merkwürdig ist der verschiedene Geruch dieses Oeles aus den einzelnen Theilen des Busches; das der Rinde riecht nach *Methylsalicyl ester*, das der Zweige erinnert an Kampher und Kalmus, während die Blätter angenehm nach Lavendel duften.

*Psidium Guajava*. Die *Djamboeblätter* wirken ausserordentlich günstig bei Sommer-Diarrhöen und bieten einen völligen Ersatz für Opiate. Bemerkenswerth ist in diesen Fällen auch die den Appetit anregende Wirkung der Djamboe. Eine von Caesar und Loretz<sup>2)</sup> mitgetheilte *Analyse der Djamboeblätter* und der zur Verwendung gelangenden Arzneiformen ergab folgende Bestandtheile in Procenten:

1) Durch Pharm. Ztg. 1896, 448.

2) Geschäftsber. 1896, Sept.

	Folia Djamboe	Infusum foliorum Djamboe	Tinctura Djamboe vinosa	Extractum Djamboe fluidum
		5:80	1:10	1:1
Tannin . . . . .	8,3	7,13	6,5	4,23
Harz . . . . .	10,1	0,18	—	0,35
Calciumoxalat . . . . .	2,75	0,57	Spuren	Spuren

Der Gehalt des Infusum an dem in Wasser nur in Spuren löslichen Calciumoxalat erklärt sich dadurch, dass das Salz nicht in Lösung, sondern nur in feinvertheiltem Zustande mit durch das Colatorium gegangen ist. Die Wirkung der Djamboe bei Diarrhöen scheint in erster Linie dem darin enthaltenen Tannin zuzufallen: dem in einem verhältnissmässig recht hohen Procentsatze in den Blättern vorkommenden Harze soll eine eigenthümliche Wirkung bei Wechselfieber zukommen. Die Dosirung ist folgende: 1. Folia Djamboe pulv. subt. 0,5 g oder 2 Tabletten à  $\frac{1}{4}$  g 1 bis 2stündlich für Kinder, 1 g oder 4 Tabletten à  $\frac{1}{4}$  g für Erwachsene. 2. Infusum Djamboe (5:80, mit oder ohne Zusatz von 20 g Sirup. simplex resp. Sirup. Cortic. Aurantii) 1 Theelöffel für Kinder, 1 Esslöffel für Erwachsene. 3. Extractum Djamboe fluid. (1:1, wird für Erwachsene am besten in Cognac, für Kinder in Wein gegeben) 20 Tropfen für Kinder, 30 Tropfen bis 1 Theelöffel für Erwachsene. 4. Tinctura Djamboe vinosa (1:10) 1 Thee- bis Kinder-Esslöffel für Kinder, 1 Esslöffel für Erwachsene. Die Tinctur bewährt sich besonders bei einfachen Diarrhöen und bietet einen im Geschmack angenehmen Ersatz für das immer erst frisch zu bereitende Infusum.

*Psidium pomiferum* L. ist in Amerika heimisch, aber der angenehm schmeckenden Früchte wegen überall in den Tropen cultivirt. Die Botaniker sehen übrigens *P. pomiferum* nicht als besondere Art, sondern nur als Form der Guayave *Psidium Guajava* Raddi an. Die Wurzelrinde und Blätter erfreuen sich in Indien, die Blätter übrigens auch in Westindien, eines ziemlichen Rufes als adstringirendes Mittel, und zwar die Wurzelrinde besonders bei Diarrhöe der Kinder, die Blätter als Fiebermittel bei Nierenleiden, äusserlich bei Rheumatismus, ferner bei Epilepsie, Veitstanz und Krämpfen der Kinder. Eine Untersuchung speciell von *P. pomiferum* ist nicht bekannt geworden; indessen dürfte die Pflanze bezüglich der Bestandtheile wohl von *P. Guayava*, die 27,4% Gerbstoff in der Rinde enthält, nicht abweichen. Die Blätter sind nach Mittheilungen von Gehe u. Co.<sup>1)</sup> kurz gestielt, bis 12 cm lang, bis  $5\frac{1}{2}$  cm breit, oval, zugespitzt, ganzrandig, der Rand etwas verstärkt. Mit der Lupe betrachtet sind sie durchscheinend punktiert. Geruch schwach, an Sennesblätter erinnernd, Geschmack bitterlich aromatisch. Der Bau zeigt, wie C. Hartwich gefunden hat, kaum etwas Charakteristisches; besonders um den Mittelnerven findet sich Oxalat in Drusen und Einzelkrystalle. Die Gefässbündel zeigen am Phloëm- und Xylemtheile einen Belag

1) Handelsber. 1896, Sept.; Chem. Ztg. 1896, No. 49 u. f.



von Bastfasern. Im Mesophyll befinden sich Secretbehälter vom Typus der bei den Myrtaceen ganz allgemein vorkommenden. Die Rinde bildet kleine Stücke, die etwa 1 mm dick, aussen grünlich-braun bis grünlich-grau, innen hellbraun sind. Der Querschnitt zeigt einen dünnen, nur 3 bis 4 Zellenreihen starken Kork aus flachen Zellen mit braunem Inhalt. Offenbar findet ausgiebige Borkebildung statt, da der Bast unmittelbar an den Kork grenzt. Die Markstrahlen sind 1 bis 2 (selten 3) Zellreihen breit, die Zellen radial gestreckt, 9 bis 17 (selten) Zellreihen hoch. Die Baststrahlen zeigen eine sehr deutliche Schichtung. Man sieht tangential Schichten von Krystallzellen, die in der trockenen Droge viel Luft enthalten und daher zunächst schwarz erscheinen, und krystallfreie Schichten, in denen die Siebröhren sich finden. Die Krystallzellen lassen auf dem Längsschnitt zwei Formen erkennen: einmal solche, die in grösserer Anzahl (bis zu 8) über einander stehen und je einen Einzelkrystall enthalten und solche, die mehr vereinzelt sind und in grosser Anzahl kleine Krystalle einschliessen. In tieferen Parthien des Bastes treten ein resp. zwei schmale Zonen von kleinen, stark verdickten, porösen Steinzellen auf. Secretbehälter fehlen der Rinde. Soweit sich aus der nicht ganz klaren Beschreibung der Rinde von P. Guayana bei Dymock (Pharmacographia Indica II p. 31) ein Schluss ziehen lässt, stimmen beide, wie zu erwarten, überein.

*Rhodomyrtus tomentosa*. Prondlock<sup>1)</sup> lenkt die Aufmerksamkeit auf die in Indien sehr verbreitete sogenannte Bergstachelbeere, deren süßsäuerliche Frucht nicht allein als Genussmittel, sondern auch in Form von Gelées als kühlendes Mittel von Nutzen sein kann. In den Nilghiries ist *Rhodomyrtus tomentosa* ein 4—5 Fuss hoher Strauch mit stark filzigen, jungen Trieben und Blättern. Die unteren Blätter stehen gewöhnlich zu drei, die oberen Blätter und die der Zweige gegenständig, 1—2 Zoll lang, mit 3 oder 5 prominenten Nerven, oben dunkelbraun und glänzend. Die Blüten sitzen zu drei auf Stielen von  $\frac{1}{2}$ —1 Zoll Länge.

#### Nyctagineae.

*Neea theifera* Oerstedt. Aus den frischen Blüten, Blättern und Zweigen dieser brasilianischen Pflanze konnte Th. Peckolt<sup>2)</sup> Coffein, das nach Angabe mancher Autoren darin enthalten sein soll, nicht erhalten, dagegen neben Wasser wachsartige Substanz, Fett, Weichharz, Harzsäure, Gerbstoff, Chlorkalium, Extract etc. und Asche. Das orangebräunliche, geruch- und geschmacklose Fett wird von Schwefelsäure geschwärzt, von rauchender Salpetersäure entfärbt, letztere bildet damit eine weissgelbliche, weiche Masse. Die Gerbsäure giebt mit Eisenchlorid eine schwarze, mit Kaliumchromat eine schwarzbraune Färbung.

1) Kew Bullet. 1896, 127.

2) Pharm. Review 1896 No. 7.

## Oleaceae.

*Frazinus Ornus.* Bei der grossen Preisdifferenz, schreibt der Pharm. General-Anz., welche zwischen den einzelnen Mannasorten existirt, ist es zu verwundern, dass bisher so wenig Versuche gemacht wurden, um die *geringeren Mannasorten für den pharmaceutischen Gebrauch geeignet zu machen.* Wohl findet sich in Dieterich's Manual ein Reinigungsverfahren mittels Bolus, allein der schlechtere Geschmack gegenüber den guten Sorten wird hierdurch nicht beseitigt. Dieses wird jedoch vollständig erreicht, wenn man die Lösung mit Thierkohle behandelt. Dampft man alsdann das durch Abschäumen geklärte Filtrat bis zu einer gewissen Consistenz ein, streicht in geeignete Formen und trocknet im Trockenschrank weiter, so erhält man der Manna canellata ähnliche Stücke. Hübsche Formen lassen sich leicht aus Ossa Sepiae bereiten, indem man diese in Wasser legt, welches einige Procent Salpetersäure enthält. Man kann alsdann die harte Schale von den erweichten Theilen befreien und erhält so innen gekörnte, schwach vertiefte Formen. (Die Reinigung der Manna in wässriger Lösung mittels Thierkohle ist schon im Commentar von Hirsch u. Schneider, 1891, Seite 444 vorgeschlagen.)

*Olea europaea.* Ueber die Olive macht J. Eastman <sup>1)</sup> recht bemerkenswerthe Angaben. Danach ist die *Cultur der Olive in Californien* in den letzten Jahren ganz enorm angewachsen, so dass der Zeitpunkt nicht mehr fern liegt, wo Nordamerika von europäischem Oele unabhängig sein wird. Was das letztere betrifft, so wurden vom Ackerbaudepartement in Washington einige 60 Proben europäischer Herkunft untersucht und sämmtlich verfälscht befunden. Manche enthielten überhaupt kein Olivenöl. Die Producenten in Californien dagegen haben unter sich ein Abkommen getroffen, nur reines, unvermishtes Oel auf den Markt zu bringen. Die meisten californischen Oliven werden augenblicklich im eingemachten Zustande verbraucht. Die Bäume werden in 20füssigen Abständen gepflanzt und beginnen schon im vierten Jahre zu tragen. Die Früchte eignen sich zum Auspressen am besten, wenn sie dunkelroth werden. Das Pressen selbst muss sehr langsam vor sich gehen; das ausgepresste Oel ist trübe; man lässt es absetzen und filtrirt es durch Sand, Thierkohle und zuletzt durch Papier.

Ueber *Kum-Bum*, den „heiligen“ Baum thibetanischer Buddhisten berichtet der Director des botanischen Gartens in Kew <sup>2)</sup>. Die ersten sicheren Nachrichten über den Baum stammen von Blanc, welcher ihn in einem Buddhistenkloster sah und Stamm wie Zweige mit thibetanischen Schriftzeichen bedeckt fand, welche in wunderbarer Weise als göttliche Kundgebung entstehen sollen. Von Rockhill wie von Kreitner wurde später der Baum, von dem sie keine Blätter oder Blüten zu Gesicht bekamen, als Philadel-

1) Pharm. Era 1896, No. 13.  
No. 13. 14.

2) Bull. Royal Gard. Kew 1896.

phus coronarius erklärt; eingehenden Untersuchungen zufolge, welche an abgefallenen Blättern angestellt wurden, die Rockhill später dem Brit. Museum übermitteln konnte, wurde indessen festgestellt, dass es sich um *Syringa villosa* handelt. Die Blätter dienen als Arznei- sowie als Zaubermittel. Sämmtliche Forscher sind sich selbstverständlich darüber einig, dass die Schriftzüge in betrügerischer Absicht angebracht werden.

#### Orchidaceae.

Die Orientalen bereiten nach Mittheilungen von Gehe u. Co.<sup>1)</sup> aus der *Salepcurzel* ein Getränk, das als Mittel gegen die Kälte an Stelle von Thee und dergleichen Getränken genossen wird.

In der Linnéan Society zu London setzte R. A. Rolfe<sup>2)</sup> auseinander, dass die Gattung *Vanilla* dringend revisionsbedürftig sei. Er führte einige 50 Species an, von denen 17 neu beschrieben seien, obgleich 5 davon augenscheinlich mit älteren Formen verwechselt würden. Die Vanillaarten werden als starke Kletterpflanzen beschrieben, einige als blattlos; sie sind Tropenbewohner, bei localer Vertheilung der Arten. 29 der beschriebenen Arten sind amerikanisch, 11 asiatisch und 10 afrikanisch. 6 der amerikanischen Arten besitzen aromatische Früchte; eine derselben, die *Vanilla planifolia* (oft mit anderen Arten verwechselt) wird bekanntlich als Culturgewächs angebaut. Rolfe gab einen Ueberblick über Morphologie und Biologie der Gattung, ihre Verwandtschaft und geographische Verbreitung. Als Beweis unserer mangelhaften Kenntniss der Gattung führt er an, dass es noch jetzt ungewiss sei, welcher Art die *Vanilla* mit aromatischen Früchten angehöre, welche von Humboldt vor mehr als 80 Jahren erwähnt wurde.

Eine neue Behandlungsweise der Vanille, die auf Réunion ausgeübt wird, beschreibt Dolabartz<sup>3)</sup>. Hiernach werden die Schoten in hermetisch geschlossenen Gefässen mit Hülfe von Chlorcalcium (im Verhältniss von 1 kg des Salzes zu 1 kg trockener Vanille) getrocknet. Das Chlorcalcium wird durch Glühen wieder regenerirt. 2,981 kg frische Vanille geben ca. 1 kg trockene. Es ist verständlich, dass die in einem Autoklaven getrockneten Früchte weniger Vanillin verlieren, als wenn sie, wie bei dem gewöhnlichen Trockenprocesse wochenlang an der freien Luft liegen.

Die ganz feinen *Vanillesorten* früherer Jahre mit den schönen Diamantkrystallen schwinden immer mehr, weil die Präparateure die auf verschiedenem Boden gewachsenen Schoten vermengen und dadurch eine einheitliche Entwicklung der Krystalle und des Parfüms verloren geht. Seychellen und Mayotte haben in der Präparation erhebliche Fortschritte gemacht, und diese Provenienzen erzielen für relativ gleich aussehende Vanille auch die gleichen Preise wie für Bourbon- und Mauritiusvanille, obwohl sie

1) Handelsber. 1896. April.

2) Chem. and Drugg. 1896. No. 822.

3) Bull. Royal Gard. Kew 1896. 224.

im Parfüm, wie alle dem Aequator näher liegenden Provenienzen, entschieden schwächer sind. Regelmässige und grössere Zufuhren scheinen jetzt von Tahiti nach Europa zu kommen. Diese Vanille kann aber keinen Ersatz für die bisher bekannten Vanillesorten bieten, da ihr deren eigenartiges Aroma vollständig fehlt. Ihr Geruch ähnelt vielmehr dem von Heliotrop, und deshalb eignet sich diese Vanille nur für Parfümeriezwecke<sup>1)</sup>.

#### Orobanchaceae.

*Kopsia flavida*. Die Pflanze enthält nach Greshoff in Rinde und Blättern ein Alkaloid, einen chromogenen Stoff, eine fluoreszirende Substanz und ein braunes Harz. Besonders die Samen enthalten reichlich Alkaloid. van den Driessen-Mareeuw<sup>2)</sup> stellte letzteres aus der Stammrinde durch Extraction dieser mit Alkohol, Eindampfen Erschöpfen, des Extractes mit salzsaurem Wasser, Alkalisiren der eingeeengten Lösung und Erschöpfen derselben im Perforator mit Chloroform etc. dar. Das mit Hülfe thierischer Kohle gereinigte Alkaloid giebt die allgemeinen Alkaloidreactionen; durch kalte conc. Schwefelsäure wird es schwach gelb gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe in violett über. Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat giebt es eine purpurviolette Färbung. Ceriumoxyd und Schwefelsäure wird durch das Alkaloid violett gefärbt. Dampft man rauchende Salpetersäure mit etwas Alkaloid ein, so entsteht eine grüne, durch etwas Natron in braunroth übergehende Farbe. Salpetersäure wird beim Erwärmen mit dem Alkaloid purpurn, später wie vorher gefärbt. Bromwasser ruft in der sauren Alkaloidlösung einen Niederschlag hervor, dessen Schmelzpunct bei 286—287° lag und der sich als eine Bromverbindung, nicht aber als ein Oxydationsproduct des Alkaloids erwies. Das Alkaloid besitzt eine schwach lähmende Wirkung. Eine Elementaranalyse wurde wegen Mangels an Material nicht vorgenommen.

#### Oxalidaceae.

*Culli colorado* oder *Panes de Vinagrillo* (Essigbrot) nennen, wie K. Peinemann<sup>3)</sup> mittheilt, die Indianer rundliche, dünne, harte Kuchen von schwärzlich-röthlicher Farbe, mit weisslichem Belage, die nach Schroff aus *Oxalis rosea* Jacq. und *Oxalis dumetorum* angefertigt und als Antiscorbuticum sowie zur Bereitung von Limonade verwendet werden. In Chile dienen sie auch als Menstruation beförderndes Mittel. Die Untersuchung der Droge durch Peinemann ergab vorzugsweise Oxalsäure; der Säuregehalt (auf Oxalsäure berechnet) betrug 11,804 %. Die Säure ist in der Droge nur als primäres Kaliumoxalat enthalten. Der Oxalsäuregehalt unserer einheimischen Oxalis-Arten ist erheblich geringer.

1) Handelsber. von Gehe u. Co. 1896, April. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1896. Juli. 3) Ztschr. allg. österr. Apoth.-Ver. V. 1896. No. 24.

Die Untersuchung des rothen Farbstoffes ergab von dem Anthocyan wesentliche Verschiedenheiten. Die mechanische Untersuchung der Kuchen gab hinsichtlich ihrer Bestandtheile keine genügende Auskunft. Wahrscheinlich werden ausser den genannten Pflanzen noch andere zur Herstellung verwendet.

#### Palmae.

Ueber *Palmen und deren Producte* brachte John R. Jackson<sup>1)</sup> einen interessanten Bericht. Er bespricht zunächst Heimath und allgemeine Gestalt der Palmen. Von letzterer weicht zunächst die ästige *Hyphaene thebaica* ab, die Ingwerbrotpalme der Aegypter; klimmende Palmen sind die *Calmus*-Arten, die bindfadendicke *C. gracilis* die dünnste unter ihnen; ein Exemplar dieser Pflanze im Kew. Museum hat eine Länge von 400 Fuss. Die Fruchtschalen dieser Gruppe enthalten das Drachenblut, welches durch Schütteln der Früchte in einem Siebe oder Sacke gesammelt und nachher geschmolzen wird. — Grosse Mengen von Sago liefert oft ein einziges Exemplar von *Metroxylon sagu*; ein ausgewachsener Baum giebt bis 800 Pfund davon aus. — Zu den wichtigsten Palmenproducten gehört auch der Toddy oder Palmenwein; er wird vorzugsweise dargestellt aus *Borassus flabellifer*, der Palmyrapalme von Ceylon oder Südindien, ferner aus *Caryota urens*, ebenfalls einer indischen Palme und aus *Arenga saccharifera* des malayischen Archipels. Die weinige Flüssigkeit wird bei diesen 3 Arten aus der unentwickelten Spatha gewonnen. In manchen Fällen stellt man aus dem Saft des Stammes ein ähnliches, aber giftiges Getränk dar, so aus *Mauritia vinifera*, bekannt als Weinpalme von Para. Die Chilenische Honig-Palme, *Jubaea spectabilis*, lässt aus dem verwundeten Stamme ca. 90 Gallonen dicken Saft ausfliessen, welcher gekocht eine Art Honig bildet. Die kleinen, harten Früchte dieser Palme besitzen essbare, cocosartig schmeckende Kerne. Gekocht und abgedampft giebt der Saft der Toddy liefernden Palmen beträchtliche Mengen Zucker. — Oele und Wachs sind ebenso wichtige Palmproducte. Oel kommt besonders von der afrikanischen Oelpalme *Elaeis guineensis* und der Cocospalme, Wachs von der brasilianischen Wachspalme *Copernicia cerifera* und der Wachspalme der Anden *Ceroxylon andicola*. In der Copernicia setzt sich das Wachs in Form einer Schuppe an die Blätter an, welche abgekratzt und in Kuchen geschmolzen wird, während bei Ceroxylon der Stamm mit einer Wachskruste überzogen wird, welche mit dem Fingernagel entfernt werden kann. Beide Wachsorten dienen zur Kerzenfabrication. — Faserpalmen giebt es in grosser Anzahl. Die meisten Fasern enthalten die Basen der Blattstengel. Die wichtigste Palmenfaser ist die Piassavafaser; sie kommt entweder von *Leopoldinia piassaba* und gelangt dann als Para-Bast in den Handel, oder von *Attalea funifera* und heisst dann Bahia-Bast. Von Piassavafaser werden

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1380.

so enorme Mengen zu Besen, Bürsten und dergl. Gegenständen gebraucht, dass in den letzten Jahren die Nachfrage die Production überstieg und man sich genöthigt sah, nach Ersatz zu suchen. Es zeigte sich hierbei, dass eine in Madagaskar heimische Palme und auch eine im tropischen Ostafrika heimische, die *Raphia vinifera*, in ihren Blattstielen eine ebenso gute unter dem Namen Lagos-Bast in den Handel kommende Faser liefern. Ganz neuerdings wird aus Ceylon und dem südlichen Indien eine Faser eingeführt, welche von der Palmyra-Palme (*Borassus flabellifer*) stammt.

Einen Fall von *Vergiftung durch Areca-Nüsse* bei Hunden theilt E. H. Cook <sup>1)</sup> mit. Der Fall mahnt zur Vorsicht bei Anwendung des Mittels.

*Acrocomia sclerocarpa*. Ueber das *paraguayische Mocaya-Oel* aus den Samen der Früchte berichten G. De Negri und G. Fabris <sup>2)</sup>. Die Frucht ist eine kugelige, in reifem Zustande grünliche, faserige Steinfrucht mit hartem, holzigem Endocarp und öligem Samen. Die trockene Frucht ähnelt einem Gallapfel von *Quercus robur*, ist nur etwas grösser als dieser. 100 kg dieser Früchte geben ca. 6,3 kg Samen, ein Export wird daher nur nach Entfernen der Schale lohnend sein. Aus dem Samen werden durch Schwefelkohlenstoff 60 % Oel gewonnen, welches von butterartiger Consistenz, weiss und von Cocosöl ähnlichem Geruche ist. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther, ein wenig in Alkohol von 90°, leicht beim Kochen dieses Alkohols. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich rosettenförmig gruppirte Nadeln aus. Auch in Eisessig ist das Oel etwas löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 24–29°, der Erstarrungspunkt bei 22°. Die Fettsäuren schmelzen bei 23–25° und erstarren bei 22–20°. Verseifungszahl 240,65; Jodzahl 24,63; Säurezahl 4,5; Verseifungszahl der fetten Säuren 254,0; Verseifungszahl der nicht flüchtigen fetten Säuren 244,80; Reichert'sche Zahl (bei 5 g Substanz) 7,0. Von Farbreactionen giebt die Heidenreich'sche eine gelbliche, die Hauchecorn'sche eine ebensolche Färbung. Die Brullé'sche Reaction tritt nur sehr schwach ein, die Bechi'sche wie die Milliau'sche Reaction geben keine Färbung. Nach Allem ist das fragliche Oel dem Cocosöl sehr ähnlich.

Das *Palmendrachenblut* und zwar das von *Daemonorops Draco Blume* auf Java und Sumatra, als einziger Sorte, welche augenblicklich in den Handel kommt, machte K. Dieterich <sup>3)</sup> zum Gegenstande eingehender Untersuchungen. Das Rohharz (in bacillis) schmolz bei 70°, war in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Chloroform nur zum Theil, in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure total löslich. Es enthielt keine flüchtigen Substanzen und freien Säuren oder aldehyd- und ketonartige Körper. Die ätherische Lösung liess auf Zusatz von Alkohol einen weissen,

1) Chem. News 1896. No. 1934.

2) Giorn. di Farm. I. 1896. No. 12.

3) Arch. d. Pharm. 1896. Heft 6.

amorphen Körper fallen, den Tschirch „Dracoalban“ nennt. Die Substanz liess sich weder schmelzen noch zum Krystallisiren bringen; die Elementaranalyse ergab die Formel  $C_5H_{10}O$ , die durch die Molekulargewichtsbestimmung auf  $C_{20}H_{40}O_4$  erhöht wurde. Es ist nicht gelungen, das Dracoalban zu verseifen oder zu acetyliren, mit Hydroxylamin liess sich kein stickstoffhaltiger Körper daraus gewinnen, auch gegen Phenylhydrazin und gegen Kalilauge verhielt es sich indifferent, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen gab es Essig- und Oxalsäure. Es wurde ein Nitroproduct dargestellt, welches bis zur Amidoverbindung reducirt wurde; letztere ging beim Acetyliren in Acetylamidodracoalban über. — Nach Abdampfen des Filtrats von der Dracoalbanfällung und Extrahiren des Rückstandes mit Petroläther resultirte beim Eindampfen des letzteren ein zweiter Körper, das „Dracoresen“, welches bei  $74^\circ$  schmilzt, nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und die Formel  $C_{28}H_{24}O_2$  besass. Verseifungsversuche fielen negativ aus. Den Hauptbestandtheil des Drachenbluts bildet das reine rothe Harz, welches aus zwei Estern besteht. Beim Verseifen des Harzes wurden 3 Körper erhalten: 1. eine krystallinische Säure, die sich als Benzoesäure erwies; 2. der zugehörige Alkohol Namens „Dracoresinotannol“, welchem die Formel  $C_8H_{10}O_2$  zukommt und von dem ein Acetylderivat dargestellt werden konnte. Bei der Oxydation gab der Alkohol Pikrinsäure, mit Kalium ging er eine Verbindung ein, bei der trockenen Destillation wurden Benzol, Toluol, Styrol, Phenylacetylen, Phenol, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Essigsäure und Kreosot erhalten. 3. Flüchtige Körper, welche bei der Verseifung erhalten wurden. Unter diesen wurde Acetophenon nachgewiesen. Allen Befunden und Ueberlegungen zufolge besteht das rothe Harz aus Benzoesäuredracoresinotannolester und Benzoylessigsäuredracoresinotannolester. Das ätherunlösliche Harz aus den Rückständen enthielt ein in Aether unlösliches, in Alkohol lösliches Harz. Die Rückstände enthielten Phlobaphene und pflanzliche Trümmer. — Die quantitative Zusammensetzung des Palmendrachenbluts giebt Dieterich wie folgt an; Dracoalban 2,5 %, Dracoresen 13,58 %, rothes Harz, Estergemisch 56,80 %, Aetherunlösliches Harz 0,33 %, Phlobaphene 0,03 %, pflanzliche Rückstände 18,40 %, Asche 8,30 %.

In englischen Colonieen kommt der *Anbau von Phoenix dactylifera* viel in Frage. Man berichtet gleichzeitig über Cultur in Australien und in Westindien. Nach dem Berichte der Forstverwaltung in Südastralien für 1894/95 gab eine achtjährige Dattelpalme schon 50 Pfund Datteln von guter Qualität. In Westindien hat man sogar schon von einer  $4\frac{1}{2}$  jährigen Dattelpalme Früchte erhalten. Man hat dort im März 1891 auf der botanischen Station Copse Cross bei Englisch Harbour eine grössere Menge Dattelkerne gepflanzt und die Pflanzen später an andere Stationen vertheilt. Zu Copse Cross existiren jetzt 85 Dattelbäume <sup>1)</sup>.

1) Durch Pharm. Ztg. 1896, 258.

Eine Beschreibung der *Kohlpalme*, *Sabal Palmetto* Lott. (*Corypha Palmetto* Walt., *Chamaerops Palmetto* Michx.), hat Sargent<sup>1)</sup> gegeben. Diese Palme wächst in der Küstenregion der südöstlichen Staaten der Union, von einer Insel an der Mündung des Cape Fear River in Nordcarolina bis Südflorida und längs der Goldküste bis Apalachicola. Es ist indess zu befürchten, dass die Pflanze ausgerottet wird, weil der kulinarische Gebrauch, den man von der endständigen Blattknospe macht und wovon die Palme ihren Namen erhalten hat, zur Vernichtung des ganzen Gewächses führt. Man entfernt dazu nämlich die Spitze einer jungen Palme mit der Knospe, schneidet diese zu einer Scheibe von etwa 8 Zoll Länge zu und kocht nach Entfernung des reichen, essbaren Markes, um die Fasern zu trennen, die man jetzt zu Bürsten und Pinseln verwerthet. Man hat dieser Palme einen grossen Gerbsäuregehalt zugeschrieben, wie auch in Rosenthal's Synopsis plantarum diaphoricarum geschrieben steht; indessen ist nach den neuesten Untersuchungen von P. Trimble<sup>2)</sup> der Tanningehalt unbedeutend, indem er am unteren Theile des Stammes nur 1,79 und oben nur 1,54 % des absolut trocknen Materials ausmacht. Es handelt sich hier um Verwechslung mit der *Sägepalme*, *Serenoa serrulata*, deren Stamm unten am Boden 5,43 % liefert und deren Wurzel noch tanninreicher (bis 7,58 %) ist. Der Gerbstoff ist hier mit viel rothem Farbstoffe vergesellschaftet, wodurch das Leder recht dunkle Farbe erhält. Die Gerbsäure ist mit der Eichenrindengerbsäure nahe verwandt. Von der Sägepalme gilt die Frucht als sehr nahrhaft und als Anticatarrhale und bildet auch einen Bestandtheil verschiedener Arcana gegen Vergrösserung der Prostata. Nach einer von Rusby gegebenen Beschreibung ist der Stamm horizontal und unterirdisch in einer Tiefe von 2 Fuss, 2—13 Fuss lang und 6—8 Zoll dick, hat aufrechte oder aufsteigende Aeste und Wurzeln, die 4—10 Fuss tief eindringen und einen Durchmesser von etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll haben. Die Blattstiele sind dicht dornig gesägt, daher der Name. Das Laub ist dunkelgrün oder, wo die Palme frei steht, gelbgrün, an der Küste blaugrün. Die Palme blüht von April bis Juni. Die reife Frucht wird schwarz. Die verzweigten Fruchtkolben sind 18—24 Zoll lang und wiegen 6—8 Pfd. Die Frucht ist eine einsamige, länglich eiförmige,  $\frac{1}{2}$ —1 Zoll lange und halb so breite Drupa mit dickem und zähem Epicarp, faserigem Sarcocarp und dünner, glatter, krustenartiger Samenschale. Nach Coblenz giebt sie eine geringe Menge ätherischen Oeles, ein indifferentes Harz, ein nicht trocknendes verseifbares Oel und Spuren eines Alkaloides, ausserdem viel Glykose und Pflanzeneiweiss.

## Papaveraceae.

Nach dem Consularberichte von Salonichi nimmt die *Cultur*

1) Garden and Forest Vol. IX, 151; Amer. Journ. of Pharm. 1896, 397.  
2) ebenda 182; Amer. Journ. of Pharm. 1896, 397.



von *Papaver somniferum* in Macedonien ausserordentlich zu, und es steht über kurz oder lang zu erwarten, dass Macedonien es mit Kleinasien wohl aufnehmen kann. 1893 wurden aus Salonichi 37500 Pfund Opium exportirt, 1894 dagegen 157 000 Pfund. Das meiste Opium geht nach Amerika, eine ziemlich beträchtliche Menge nach London, wogegen Deutschland und Frankreich nur wenig macedonisches Opium gebrauchen.

In Persien stellte sich 1894 im District Ispahan der ganze Opiumertrag auf etwa 390 000 Pfund. Das exportirte Opium (1600 Kisten) wird auf einen Werth von 2½ Millionen Mark geschätzt. Der ganze Betrag geht nach China. Aus Yezd wurden 530 Büchsen von 130 Pfund Schwere und einem Werthe von 636 000 Mk. exportirt. Uebrigens ist in den letzten Jahren in Yezd stets eine Missernte gewesen, aber da das Yezdopium in Persien am höchsten geschätzt wird, wird aus Ispahan und anderen Plätzen viel Opium dahin gesandt, zu den bekannten Stöcken verarbeitet und als Yezdopium verkauft. Der höchste Morphin-gehalt von persischem Opium (an Ort und Stelle geprüft) beträgt 12 %<sup>1)</sup>.

Die *Mohn- und Opium-Cultur in Persien* bespricht A. McDonald<sup>2)</sup> in einem Consular-Rapport. Das Land wird im Juli bearbeitet, die richtige Menge Feuchtigkeit wird durch eine sorgfältig regulirte Bewässerung erzielt. Der Same wird im September und October auf erhabene Abtheilungen ausgesät, nachdem der Boden von Steinen und Unkraut sorgfältig gesäubert worden ist. Nach einigen Tagen wird der Same durch Eggen bedeckt. Die weitere Behandlung besteht zunächst in sorgfältiger Bewässerung und Düngung. Nach 6—8 Wochen sind die Pflanzen einige Zoll hoch und überwintern in diesem Zustande ohne weitere Pflege; vom März an beginnt wieder die Bewässerung und Düngung. Die Blüthen erscheinen im Mai und bleiben ca. 14 Tage. Das ist die kritischste Zeit, da während derselben das Maass der Feuchtigkeit ein ganz bestimmtes sein muss. Nach Abfallen der Blüthe nimmt die Kapsel eine bräunliche Farbe an und ist dann zur Opiumernte reif. Es wird nun ein kreuzförmiger Diagonalschnitt von oben nach unten in die Kapsel gemacht; fliesst ein dunkelbrauner Saft aus, so beweist dies die „Reife“ des Opiums. Die Einschnitte werden nur des Abends gemacht; das ausgeflossene Opium wird noch vor Sonnenaufgang gesammelt und darauf in Krügen oder Töpfen bis zum Herbst zu Hause aufbewahrt. Die Pflanzen reifen nicht alle zu gleicher Zeit; eine sorgfältige Auswahl ist daher bei der Ernte nöthig. Die Präparation des Opiums, in erster Linie die sorgfältige mechanische Reinigung desselben, geschieht durch den Kaufmann.

In Bezug auf die *Opiumgewinnung in Persien* und speciell in Ispahan entnehmen wir dem Englischen Consularberichte, dass die

1) Durch Pharm. Ztg. 1896, 293.  
1896, No. 8.

2) Amer. Journ. of Pharm.

Sammlung des Mohnsaftes im Anfang Mai beginnt. Die Mohnköpfe werden des Nachmittags geritzt, der ausgeschwitzte Saft trocknet in der Nacht und wird früh Morgens in kupfernen Töpfen gesammelt. Bis zur Präparation wird das Gesammelte in dicken irdenen oder kupfernen Töpfen aufbewahrt. Für die Formung der Opiumkuchen giebt es Spezialisten, die sich auf die Behandlung rohen Opiums verstehen. Dies wird zuerst aus den Töpfen genommen und sortirt, da das Product aus verschiedenen Dörfern nach Aussehen und nach dem Gehalte an Morphin differirt, dann werden die Sorten in ein grosses kupfernes Gefäss gegeben, so dass sie gleichmässig zu Opium von derselben Qualität gemischt werden. Jeder dieser Opiumbäcker, wie man diese Spezialisten nennen kann, benutzt ein etwa 23 Zoll langes und 11 Zoll breites glattes Brett, auf welches er etwa 1 Pfd. des rohen Opiums streicht; dann setzt er es 10 Minuten der Sonne aus und reibt nun mit einem eisernen Werkzeuge mit hölzernem Griffe auf dem Brette die Masse bis zu einem gewissen Grade der Trockne und erhitzt sie dann in Mulden über mässigem Kohlenfeuer, bis sie plastisch wird. Nun nimmt jeder Arbeiter etwa  $\frac{1}{4}$  Pfd. und knetet es auf dem Brette in der beschriebenen Weise, bis es den richtigen Trockengrad erreicht und etwas goldgelbe Farbe angenommen hat. Dann wird das Opium zu Kuchen von 1 Pfd. bearbeitet. Diese werden nach einigen Tagen in blassrothes Papier eingewickelt und mit Bindfaden umschnürt, dann schichtweise mit Mohnspreu in Zinnkästen, diese wieder in hölzerne Kisten gepackt, die man mit Fellen umgiebt. Wird die Droge bei kaltem Wetter bereitet, so muss sie Anfangs bei künstlicher Wärme oder auf dem Brette in der Nähe eines schwachen Kohlenfeuers getrocknet werden. Der höchste Morphingehalt beträgt 12 %<sup>1)</sup>.

Nach dem Berichte des englischen Consuls in Tainan haben die Japanesen den Import von ausländischem Opium jetzt verboten. Die Verordnung, dass Opium nur noch inveterirten Rauchern, und auch dann nur unter ärztlicher Bescheinigung der Nothwendigkeit, verabfolgt werden soll, scheint auf hygienische Motive hinzudeuten. Englische Blätter wollen freilich den Grund darin sehen, dass Japan wie England in Indien die Opiumgewinnung monopolisiren will. Das Einfuhrverbot trifft übrigens besonders den persischen Handel, da von den 1895 eingeführten 1712 Ctrn. 94 % persisches Opium war. Aus China wurden nur 57 Ctr. eingeführt. Wohin das in *China producirte Opium* geht, ist nicht bekannt; jedenfalls aber nimmt dessen Production alljährlich zu, während der Import von indischem Opium in das Himmlische Reich stetig abnimmt. Das Opium von Szechuen schneidet dem indischen immer mehr und mehr den Markt auch in Gegenden ab, die weit entfernt vom Thale des Yantsekiang liegen, und geht jetzt nicht bloss bis zur Provinz von Canton, sondern selbst zur Provinz Fukien. Allerdings hat das chine-

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, April 326.

sische Opium ein unangenehmes Aroma, aber man hat es durch Processe, bei denen Barbadoesalkä eine grosse Rolle spielen soll, dahin gebracht, dem chinesischen Producte dieselbe Feinheit des Geruches zu geben, die das indische besitzt. In Itschang ist 1895 doppelt so viel Opium exportirt als 1894 und fast 28 Mal so viel wie 1891. Nur wenige Ballen Patnaopium wurden in Itschang für Gourmands eingeführt, die Hauptsache war Szechuenopium, daneben eine geringere Quantität Yünnanopium, die beste Sorte der chinesischen Droge. Swatow, über welches früher ansehnliche Mengen über Chia Ying Chow nach Kiangsi und Hunan eingeführt wurden, ist fast depopulirt. Merkwürdig ist es immerhin, dass in Indien ungeachtet der Verringerung des Absatzes die Opiumproduction sich weiter ausdehnt<sup>1)</sup>.

Ueber *chinesisches Opium* hat Frank Browne<sup>2)</sup> Mittheilungen gemacht, die darthun, dass das meiste chinesische Opium mehr Morphin als das indische enthält. Die aus chinesischem Opium, und zwar sowohl aus Szechuen und Yunnan, als aus Kwei-chou Opium bereiteten Extracte stehen dagegen an Aroma und Energie der Wirkung beim Rauchen unter dem indischen, so dass 3 Th. indisches Extract 2 Th. chinesischem entsprechen. Uebrigens bedienen sich nur die Reichen des indischen Opiums, während die ärmeren Söhne des himmlischen Reiches entweder einheimisches oder persisches Opium consumiren.

Gegenwärtig werden bei allen Agenten, Pflanzern etc. durch ein Rundschreiben Erhebungen angestellt, um evtl. eine *Ursache des geringen Morphingehaltes des indischen Opiums* zu ermitteln. Man vermuthet, dass eine Hauptschuld an den porösen Thontöpfen liegt, in welchen der ausfliessende Milchsaft gesammelt wird und deren Poren einen grossen Theil der alkaloidhaltigen Flüssigkeit aufnehmen. Man will nun genaue Versuche an Ort und Stelle anstellen, ob thatsächlich die porösen Töpfe an dem niedrigen Morphingehalt die Schuld tragen<sup>3)</sup>.

Einige Sorten von *Jeypore-Opium* wurden von Dunstan und Brown<sup>4)</sup> untersucht. Zur Bestimmung des Morphins wurde das Flückiger'sche Titrationsverfahren benutzt:

Opiumsorte	Morphin %	Narcotin %
Weiss . . . . .	5,0	4,5
Soosni . . . . .	5,7	5,6
Gulabi . . . . .	4,6	6,5
Weiss und schwarz .	7,2	7,1
Roth . . . . .	7,75	7,1

Wie man sieht, enthält das Opium wenig Morphin, dagegen ziemlich viel Narcotin. Türkisches Opium enthält von letzterem Körper gewöhnlich nur 2—3, höchstens gelegentlich einmal bis 5 %. Immerhin mag das Jeypore-Opium wohl noch zu medicin-

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1357. 508.  
Aug. S. 112.

3) Ebenda 1895, No. 1315, 207.

Drugg. 1896, No. 865.

2) Ebenda 1896,

4) Chem. and

schen Zwecken verwendbar sein, zur Darstellung von Morphin im Grossen eignet es sich nicht. Den Grund zu der vom türkischen Opium so wesentlich abweichenden Zusammensetzung erblickt Dunstan in dem Umstande, dass jedenfalls eine andere Varietät der türkischen Pflanze zum Anbau gelangt, oder, dass bei der Ernte in Folge unrationellen Verfahrens ein Theil des Morphins verloren geht.

Ueber *bulgarisches Opium*, welches einen wesentlichen Bestandtheil der türkischen Handelswaare ausmacht, dessen specielle Bestandtheile aber bisher nur wenig bekannt waren, macht C. Strzyzowski<sup>1)</sup> folgende Mittheilungen: Das Opium zeigte die übliche Brotform war in Weinrebenblätter gehüllt, also nicht in Mohnblätter, wie die anderen türkischen Sorten, zeigte eine dunkelbraune Farbe und stark narkotischen Geruch. Eine aus der Umgebung von Philippopol stammende Sorte enthielt: Feuchtigkeit, durch Trocknen bei 30° bestimmt 11,65, trocknes Opium 88,35, Aschenrückstand 2,57, in Wasser unlösliche Bestandtheile 26,10, Morphin in dem bei 30° getrockneten Opium 12,37 %.

Ueber *granulirtes Opium* machen L. F. Kebler und Ch. H. La Wall<sup>2)</sup> interessante Angaben. Die früher vorgeschriebene Percolation fein gepulverten Opiums erwies sich bekanntlich als unzweckmässig, und eine spätere Revision der nordamerikanischen Pharmacopoë schrieb deshalb einen Zusatz von 50 % praecipitirten Calciumphosphat vor. Viel besser aber als diese Mischung eignet sich gröblich gepulvertes Opium oder, wie es gewöhnlich genannt wird, granulirtes Opium, das nunmehr leicht erhaltbar ist. Es besteht aus kleinen, charakteristischen, fast nahezu gleichmässigen Stückchen. Die Verwendung dieser Droge kennzeichnet sich durch einfache und leichte Handhabung. Zu diesem Behufe wird einfach die untere Mündung des Percolators mit einem Baumwollpfropf verstopft, das granulirte Opium lose, ohne es zuvor zu befeuchten, eingegossen, fest niedergedrückt, mit einem Blatt Filtrirpapier bedeckt und mit einem Gewicht beschwert. Das anzuwendende Menstruum wird alsdann aufgegossen. — Die Verfasser stellten nun eine Reihe von vergleichenden Versuchen an, und es ergab sich, dass der Maximalverlust nach dem seitherigen Verfahren (Zufügung von Calciumphosphat) sich auf 2,42 %, der Minimalverlust sich auf 1,40 % stellte. Unter Anwendung granulirten Opiums aber hatten sie nur einen Maximalverlust von 0,65 %, einen Minimalverlust von 0,15 % zu verzeichnen. Ebenso wird das Menstruum durch das granulirte Opium viel rascher durchgelassen, als von gepulverter Droge. So wird Opiumtinctur nach dem Darstellungsverfahren mit granulirtem Opium durch eine von 10 bis 36 Stunden dauernde Percolation erhalten, der Morphinverlust beträgt dabei 0,3—0,6 %, der aber durch Verlängerung des Percolationsverfahrens vermindert werden kann. Das von der U.-Stat.

1) Pharm. Post 1896, No. 1.  
1895, 284.

2) Amer. Drugg. and pharm. Record.

Pharmacopöe vorgeschriebene Verfahren erfordert eine Zeit von 60 Stunden bis 6 Tagen mit einem Verlust von 1,4—2,42 % Morphin.

Zur Prüfung des Opiums liefert L. F. Kebler<sup>1)</sup> einen bemerkenswerthen Beitrag. Er bespricht zunächst den Umstand, dass ein und derselbe Process der Darstellung des Morphins bei den verschiedenen Opiumsorten nicht gleichmässige Präparate liefert, der eine Analytiker bringt bei der Bestimmung des Morphins eine Correction an, der andere nicht. Dott hat neuerdings gezeigt, dass eine Verfälschung des Opiums ermittelt werden kann, wenn man rohes Morphin in drei Theile theilt und die Unreinigkeiten in dem einen Theile mit Hülfe der Aschenmethode, in dem zweiten mit Hülfe von Baryumhydroxyd, in dem dritten durch Titriren mit volumetrischer Schwefelsäurelösung bestimmt. Zweifellos führt dieses Verfahren zum Ziele, ob es praktisch ist, ist eine andere Frage. — Ein von Kebler untersuchtes Opium enthielt die normale Menge Morphin, war sehr feucht und ergab bei mehreren Mustern sehr verschieden aussehendes Morphin; in dem einen Fall war dieses vollkommen weiss, in dem andern gelblich, in einem dritten dunkelbraun etc. Das Opium sah gut aus und war „Türkisches Opium“ benannt. Es fanden sich an Feuchtigkeit 19,11—24,94, an Morphin in der feuchten Waare 9,59 bis 12,37, in der trockenen 11,89—15,89 %. Manche Analytiker sind der Meinung, dass ein erfahrener Arbeiter zu beurtheilen im Stande ist, ob ein Muster von rohem Morphin einer Correction bedarf oder nicht; dass dem indessen nicht so ist, zeigte das Opium, welches Verf. untersuchte. Gerade die Ausbeuten, welche nach Schätzung des Verf. eine Correction nicht nöthig hatten, zeigten die meisten Unreinigkeiten. Dabei geben die verschiedenen Methoden der Bestimmung der Unreinigkeiten: die Aschenmethode, die Kalkwassermethode und die Titration mit Schwefelsäure, gänzlich verschiedene Resultate; so wurde beispielsweise ein Muster mit Hülfe der beiden ersten Methoden vollkommen rein befunden, während das letztgenannte Verfahren 4 % Unreinigkeit anzeigte. Verf. unterlässt es, aus seinen Resultaten Schlüsse zu ziehen und wünscht nur, auf die Differenzen der Resultate der drei Methoden besonders hingewiesen zu haben.

G. Loeff<sup>2)</sup>, über dessen früheres Verfahren bei der *Morphinverbindung im Opium* im Jahresber. 1890, 123 Bericht erstattet ist, veröffentlicht eine neue Bestimmungsmethode. Nach fortgesetzten Versuchen gelang es Loeff, im salicylsauren Natrium einen Körper zu finden, welcher die lästigen, harzartigen Stoffe im Opium ausfällt bez. bindet, die bekanntlich bei der Morphinbestimmung sehr hinderlich sind und die Reinheit des isolirten Morphins mit beeinflussen. 5 g fein gepulvertes Opium reibt man mit 5 g Wasser behutsam (ohne Druck) an, verdünnt, spült die Mischung mit Wasser in ein gewogenes Kölbchen und bringt den Inhalt

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 5.    2) Apoth. Ztg. 1896, 192.

durch Wasserzusatz auf 44 g Gesamtgewicht. Man schliesst das Kölbchen und schüttelt  $\frac{1}{4}$  Stunde, fügt dann 1 g Natrium-salicylat hinzu, schüttelt einige Minuten weiter und filtrirt. 25,8 g des Filtrats, gleich 3 g Opium, versetzt man mit 3 g Aether und 1 g Ammoniakflüssigkeit und schüttelt 10 Minuten kräftig. Das ausgeschiedene Morphin wird auf einem kleinen, runden Filter gesammelt, das Kölbchen zweimal mit 5 g Wasser ausgespült und hiermit das Morphin ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Filter wird das Morphin mit Benzol ausgewaschen, um Narcotinreste zu entfernen, und wiederum getrocknet.

Die Ausbeute an Morphin ist gegenüber der im D. A.-B. gegebenen Bestimmungsmethode um höchstens  $\frac{1}{2}$  % geringer, dafür zeichnen sich aber die erhaltenen schönen weissen Morphin-krystalle durch grössere Reinheit aus; Schwankungen waren bei den Ergebnissen unter sich nur bis  $\frac{1}{4}$  % zu beobachten. (Welche von beiden Bestimmungsmethoden das reinste Präparat liefert, wird durch die Elementaranalyse, vielleicht auch schon durch eine Stickstoffbestimmung zu beweisen sein. Ref. d. Pharm. Centralh.)

*Falsche Sanguinaria* wurde von E. M. Holmes<sup>1)</sup> im Handel angetroffen. Das Muster war bis zu 40 % mit einer an Gestalt, doch nicht an Farbe der *Sanguinaria* sehr ähnlichen Wurzel vermischt. Die Beimengung erwies sich als das Rhizom von *Chamaelirium carolinianum*, Willd. (*Helonias dioica*). Da dieses Rhizom indessen dreimal so theuer ist wie *Sanguinaria*, so kann es sich hier nur um eine zufällige Beimengung oder um eine Verwechselung handeln. Das Rhizom von *Chamaelirium carolinianum*, Willd. enthält nach Green ein bitteres Princip Namens „*Chamaelirin*“, welches auf das Harz gerade die entgegengesetzte Wirkung wie *Sanguinaria* ausübt. Arzneilich wird das Rhizom als Tonicum, Diureticum und Anthelminthicum verwendet. Die Unterschiede beider Rhizome sind die folgenden:

Das Rhizom von *Sanguinaria Canadensis* ist knotig oder rosenkranzförmig, mit Einschnürungen versehen, und trägt Narben der angedrückten Blattbasen in Form etwa 2 mm von einander entfernter dunkler Linien an der Oberfläche; Wurzelfasern sind selten vorhanden, sonst sehr dünn, schwärzlich. Der Querschnitt des Rhizoms ist entweder gleichförmig dunkelroth oder weisslich mit zahlreichen zerstreuten rothen Flecken. Die Wurzelrinde bildet eine dünne schwärzliche Linie.

Das Rhizom von *Chamaelirium* ist in Grösse und äusserem Ansehen nicht wesentlich verschieden, doch sind die Querringe zahlreicher und bilden weisse, nur  $\frac{1}{2}$  mm von einander entfernte Wellenlinien. Die Aussenfläche ist grau, die Wurzelfasern zeigen monokotyledonische Structur, da sie nicht mit der äusseren Oberfläche zusammenhängen und, wenn abgebrochen, ein kleines Loch hinterlassen, wodurch das Rhizom ein durchlöchertes Aussehen zeigt. Die Querfläche ist schmutzig weiss, hornartig und zeigt

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1859. 21.

eine centrale Säule, die ungefähr ein Drittel des Durchmessers einnimmt, und unregelmässig gestellte Gefässbündel enthält. Rothe, harzige Flecke finden sich an keiner Stelle.

Zur Werthbestimmung von *Sanguinaria* und ihren Präparaten machte Ch. H. La Wall<sup>1)</sup> folgende Extractionsversuche: No. 1. 10 g Sanguinariapulver wurden mit 100 g leichten Chloroformäthers (Chlorof. 1 Vol., Aether 3 Vol.) und 10 g Ammoniakflüssigkeit 4 Stunden macerirt, alsdann mit weiteren 5 g Ammoniakflüssigkeit versetzt und geschüttelt. Die zum Versuche erforderliche Quantität der Flüssigkeit wird darauf abgetrennt. No. 2. 10 g Pulver, 100 g Aether, 10 g Ammoniakflüssigkeit, Verfahren wie bei 1. No. 3. 10 g Pulver, 100 cc Prollius'sche Flüssigkeit (Verfahren nach Lyons Methode). No. 4. 10 g Pulver, 100 g Petrolbenzin, 10 g Ammoniakflüssigkeit. (Verfahren wie bei 1 und 2.) Die Resultate waren folgende:

Verfahren	Zweite Extraktion mit	Alkaloid	Farbe
No. 1	schwerem Chloroformäther (Chlorof. 8 Vol., Aether 1 Vol.)	4,86%	weiss
No. 2	Aether	5,12%	weiss
No. 3	schwerem Chloroformäther	6,06%	dunkel
No. 4	" "	1,48%	weiss.

Eine Wiederholung des vierten Verfahrens ergab dasselbe Resultat. Eine Combination von 1 und 4 zeigte, dass das Benzin nur einen Theil des vorhandenen Alkaloids löst, bei ein und demselben Muster aber constante Resultate giebt. Eine sorgfältige Extraction der Droge mit Benzin ergab 1,68 % Alkaloid, aus dem Fluidextract wurden mit Hülfe derselben Methode 1,67 % Alkaloid gewonnen. Das Alkaloid zeigte dieselben Eigenschaften, wie das hinterher mit Chloroformäther ausgezogene. Auch die Untersuchungen weiterer Proben mit Hülfe von Benzin ergaben, dass sich dieses Verfahren zur Werthbestimmung der *Sanguinaria* und ihrer Präparate am besten eignet, da es stets gleichmässige Resultate giebt. Als Durchschnittsgehalt der officinellen Droge an Alkaloid, welches mit Hülfe des Benzinverfahrens gefunden wird, betrachtet Verf. 1,50 %.

#### Papilionaceae.

Den Nachweis der ausserordentlichen Verbreitung des *Cytisins* in Pflanzen aus der Familie der *Leguminosen* haben Plugge und Rauwerda<sup>2)</sup> auf Grund zahlreicher Versuche an diversen Samen geführt. Es sind indess immer nur Angehörige einer bestimmten Anzahl von Papilionaceengattungen, welche diesen Stoff enthalten, und selbst unter den Angehörigen dieser Gattungen sind einzelne, die kein Cytisin enthalten. Im Ganzen haben Plugge und Rauwerda das Alkaloid mittels der Van de Moer'schen Reaction und Versuchen an Thieren in 38 Arten *Cytisus*, 10 Arten *Genista*, 4 Arten *Ulex*, 10 Arten *Baptisia* und in 1 Art *Euchresta* aufgefunden. Möglicherweise würden einzelne negative Versuche, bei

1) Amer. Journ. of. Pharm. Vol. 68, 1896, No. 6.

2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1896, 331.

welchen nur weniger als 1 g Samen zu Gebote stand, bei Anwendung grösserer Mengen ein positives Resultat haben, aber die Thatsache, dass wirklich — und zwar ganz besonders in der Gattung *Cytisus* — cytisinfreie Arten existiren, ist z. B. in Bezug auf *Cytisus purpureus*, *C. racemosus*, *C. sessiliflorus*, *C. glabratus*, *C. hirsutus*, wo mehr als 10 g zur Untersuchung dienten, jetzt als absolut erwiesen zu betrachten. Aeltere negative Resultate sind theilweise durch Plugge infolge der grösseren Schärfe der Van de Moer'schen Reaction beseitigt; in manchen Fällen sind die Abweichungen auch dadurch veranlasst, dass infolge der grossen Variationen in der botanischen Nomenklatur der Goldregenarten unter demselben Namen diverse Arten untersucht wurden. Manche der 38 mit positivem Ergebnisse untersuchten *Cytisus*species sind übrigens ganz bestimmt nur Varietäten, ebenso sind von den vier *Ulex*arten zwei bestimmt Varietäten von *Ulex europaeus*. Dass die Angehörigen dieser Gattung weit mehr Cytisin enthalten, als unser *Cytisus Laburnum*, hat Plugge schon früher angegeben; aber auch *Genista monosperma*, in deren Samen Plugge und Rauwerda 2,5 % Cytisin fanden, enthält mehr, die in Nordamerika als Arzneipflanze benutzte *Baptisia tinctoria* fast ebenso viel wie *Laburnum* (1,56 %), *Ulex europaeus* (1,06) etwas weniger. Unter den cytisinhaltigen *Genistae* befindet sich auch *Genista germanica*, während *Genista canariensis* kein Cytisin enthält. — Weitere Erwähnung verdient die Thatsache, dass in *Sophora angustifolia* sehr bestimmt Cytisin aufgefunden wurde, während Nagay ein Alkaloid Matrin aus dieser Pflanze erhielt, welchem die Formel  $C_{15}H_{24}N_2O$  zukommt (Cytisin =  $C_{11}H_{14}N_2O$ ). Da von Nagay die Wurzel, von Plugge und Rauwerda dagegen die Samen dieser Pflanze benutzt wurden, liegen zwei Möglichkeiten vor: erstens kann die Pflanze zwei Alkaloide enthalten, eins in der Wurzel und das andere in den Samen; und zweitens kann die von Nagay oder auch die von Plugge und Rauwerda untersuchte Pflanze irrthümlich als *Sophora angustifolia* angegeben worden sein. Bezüglich der letztgenannten Möglichkeit dürfte darauf hinzuweisen sein, dass schon andere Papilionaceenarten bekannt sind, welche ein Alkaloid der Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}N_2O$  enthalten. Davis (Inaug.-Diss., Marburg 1896) fand in den Lupinen ein Alkaloid, „Lupanin“, von dieser Zusammensetzung. Wenn es sich nun auch bei der weiteren Untersuchung erweisen wird, dass „Matrin“ und „Lupanin“ nicht identisch sind, so würde jedenfalls die gleiche Zusammensetzung auf eine nahe Verwandtschaft hinweisen und wird es demzufolge wahrscheinlich, dass die von Nagay untersuchte Wurzel von einer Lupine oder einer dieser nahestehenden Pflanze entstammt. Da die bis jetzt untersuchten *Sophora*species alle Cytisin enthalten, ist es sehr wahrscheinlich, dass die von Plugge und Rauwerda untersuchten Samen wesentlich von *Sophora angustifolia* herkommen. Bemerkenswerth ist weiter, dass in *Cytisus racemosus* und *Cytisus sessilifolius* kein Cytisin, sondern ein neues Alkaloid, welches dem Cytisin in phy-



siologischer Hinsicht nahesteht, aufgefunden wurde. Auf eine weitere Untersuchung dieser Base mussten die Verfasser wegen Mangel an Material verzichten. *Anagyris foetida* wurde nicht nachgeprüft. Möglicher Weise sind auch die Gattungen *Arthro-solen*, *Pittaria* und *Podaliria* cytisinhaltig, dagegen kann mit Bestimmtheit die Abwesenheit von Cytisin in den Gattungen *Albizzia*, *Amorpha*, *Anthyllis*, *Anthrolobium*, *Caragana*, *Desmodium*, *Gleditschia*, *Kennedya*, *Lathyrus*, *Psoralea*, *Robinia*, *Tetragonolobus* und *Wistaria* behauptet werden. Zu den nicht cytisinhaltigen Papilionaceen gehören nach Plugge auch die Angehörigen der Gattung *Coronilla*.

Ueber die *Localisation von Anagyrin und Cytisin* hat M. P. Guérin<sup>1)</sup> folgende Thatfachen ermittelt. In *Anagyris foetida* und *Cytisus laburnum* findet man die Alkaloide in den Epidermiszellen und in dem subcorticalen Gewebe; in grösster Menge sind sie in Wurzelrinde und Samen enthalten. Bei den letzteren kommt hauptsächlich die Epidermis und das Parenchym der Cotylen in Betracht. Bei *Cytisus laburnum* kommt das Alkaloid auch in den Blumenblättern vor. Bezüglich des Anagyrins wurden dieselben Resultate bei *Baptisia* und *Thermopsis* erhalten.

*Anneslea febrifuga* wurde von Maurange<sup>2)</sup> in mehreren Fällen von Malaria und Fieber bei Tuberkulose mit sehr gutem Erfolge verwendet.

*Arachis hypogaea*. Erdnusschaalen haben nach Untersuchungen von Treumann<sup>3)</sup> folgende Zusammensetzung:

	Stickstoff %	Protein %	Fett %	Asche %
grob gepulvert	0,990	6,20	2,10	2,20
fein gepulvert	0,981	6,13	3,40	1,80

Der Nähr- und Dungwerth wird als sehr gering bezeichnet und steht zu vermuthen, dass die Erdnusschaalen zur Verfälschung von Düngemitteln Verwendung finden; Futtermittel, besonders Roggenkleie, werden gern mit vorerwähnten Schaaen gefälscht.

*Butea frondosa Roxb.* Von dieser Droge haben Gehe u. Co.<sup>4)</sup> das seit lange bekannte Bengalische Kino und die Samen vorgelegen. Die letzteren befinden sich nach Mittheilungen von C. Hartwich je ein Stück in der lederartigen, am Grunde flachen, flügelförmigen, nicht aufspringenden Hülse in der Spitze. Sie sind flach, rothbraun, bis 4 1/2 cm lang, 3 cm breit, nierenförmig oder eiförmig, etwas gerunzelt. Die Raphe läuft von dem an der angebuchteten Seite befindlichen Hilum um den halben Samen herum und verzweigt sich dann in der lederigen Samenschale. Die Abkochung von 2 oder 3 Samen gilt als ausreichende Dosis. Ferner verwendet man sie bei Herpes und mit Adstringentien und Steinsalz gegen Flecken der Hornhaut des Auges. Sie enthalten 18,2 % Fett.

1) Bull. de la Soc. Bot. de France durch Pharm. Journ. Transact. 1895 No. 1331, 535.

2) L'Union pharm. 1896, 7.

3) Sächs. Land-

wirthschaftl. Zeitschr. 1896, 461.

4) Handelsber. 1896, Sept.

Anton Schmidt<sup>1)</sup> besprach *Butea frondosa* Rob., den malabarischen Lackbaum, welcher eine Art Kino liefert. Dieses Kino unterscheidet sich von dem echten durch geringere Löslichkeit in Alkohol und den Mangel an eisenbläuendem Gerbstoff. Die Zweige des Baumes sind oft ganz mit Lackschildläusen bedeckt, daher auch von diesem Baume Gummilack gesammelt wird. Die Samen sind ein geschätztes Wurmmittel, während das Gummiharz neuerdings als Mittel gegen Dysenterie in Dosen von 1—1½ g gegeben wird.

*Coronilla scorpioides*. Eine chemische Untersuchung dieser Pflanze haben Schlagdenhauffen und Reeb<sup>2)</sup> ausgeführt. A. Geschälte Samen. Die Behandlung mit Petroläther ergab 4,333 % fettes Oel. Das mit Petroläther erschöpfte Pulver wurde mit heissem Alkohol extrahirt, der Auszug hinterliess 15,54 % eines Rückstandes, dessen wässrige Lösung durch eine grosse Anzahl von Metalllösungen fällbar war und einen Bitterstoff enthielt, der sich als ein Herzgift erwies. Ausserdem enthielt das alkoholische Extract noch andere Körper. Zur Isolirung des wirksamen Stoffes, Coronillin, wurde das Extract mit 95grädigem Alkohol extrahirt, der Alkohol vom Gelösten abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Aether agitirt. Zu der vom Aether getrennten wässrigen Lösung gab man allmählich Natrium- und Magnesiumsulfat, erwärmte sie leicht und liess sie erkalten, worauf sich das Glykosid absetzte, das dann in verschiedenen Operationen sorgfältig gereinigt wurde. Das Coronillin  $C_7H_{12}O_5$  wurde so als ein blassgelbes, sehr bitteres, in Wasser, Alkohol, Aceton und Amylalkohol lösliches, in Chloroform und Aether sehr wenig lösliches Pulver erhalten. Durch verd. Salzsäure wurde das Coronillin in Coronillein  $C_8H_{18}O_7$  und Zucker gespalten. Concentrirte Schwefelsäure färbt Coronillin goldkäferfarbig; mit 3 Vol. Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und etwas Eisenchlorid erhält man eine violette, später in grün übergehende Färbung. Auch Gemische von Salpetersäure mit Kochsalz wie von Salzsäure mit Eisenchlorid geben charakteristische Färbungen. Das Coronillein ist ein blassgelbes, nicht bitteres, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aceton und Chloroform lösliches Pulver, ohne jede physiologische Wirkung, welches fast alle Reactionen des Coronillins giebt. Farbstoff und Gerbstoff wurde durch fractionirte Fällungen aus der Lösung des wässrigen Coronillasamenextractes gewonnen. Ein krystallisirtes Product, Pseudocumarin, schied sich nebst anderen Substanzen aus der schwach spirituösen Lösung des wässrig-alkoholischen Extractes ab. Es bildete gereinigt farblose, glänzende, ohne Rückstand flüchtige, nach Cumarin duftende Nadeln, welche in Chloroform, Benzol und Aceton in der Kälte, in Aether und Petroläther leichter in der Wärme löslich waren, mit concentrirter Schwefelsäure goldkäferfarben,

1) Pharm. Post 1896, 48.

2) Archives de Pharmacodynamie Vol. III, Fasc. I und II, 1896.

unmittelbar darauf nickelgrün wurden und die Formel  $C_7H_4O_2$  besaßen. Mit Wasser ausgekocht ergaben die in den vorigen Operationen erschöpften 50 g Pulver 19,128 g Trockenextract, welches 1,666 % Asche, 10,942 % albuminoide Substanz, ferner Gummi, Farbstoff und Dextrin enthielt. — Die nach Behandlung mit Petroläther, Alkohol und Wasser zurückbleibende Substanz enthielt 44,461 % albuminoide Substanz, 389 % Asche und 8,015 % Cellulose, Holzfaser und Schleim. Die Samen enthielten 7,134 % Feuchtigkeit. B. Das Pericarp enthielt: An wasserlöslicher Substanz 16,55 organische Stoffe, 4,0 Salze, an Stoffen in 1 % iger Salzsäure löslich 12,50 organische Stoffe, 4,5 Salze, an unlöslicher Substanz 62,45; es enthält reichlich Krystalle, dagegen weder Oel noch Bitterstoff. C. Die Blätter enthielten keine wirksamen Substanzen, sondern nur Wachs, Cellulose etc., ebenso D. der Stengel. — Von anderen untersuchten Coronilla-Arten wurde auf obige Weise Coronillin in *C. varia*, *C. juncea*, *C. glauca*, *C. pentaphylla* und *C. vaginalis* gefunden, nur *C. emerus* erwies sich völlig frei von jeder giftigen Substanz. Die übrigen unwesentlichen Bestandtheile sind in der Originalarbeit in einer Tabelle zusammengestellt. — Das Coronillin ist bekanntlich ein Herzgift. Dosis 0,15—0,30 g pro die.

Aus dem Berichte von Henry Dering<sup>1)</sup> über die Producte von Mexiko entnehmen wir die nachstehenden Notizen über die *Kultur der Indigopflanze*. Diese wird in Chiapas, Colima, Guerrero, Jalisco, Michoacan und Oaxaca betrieben und erstreckt sich auf drei Arten, *Indigofera tinctoria*, *I. disperma* und *I. Anil*. Die Samen werden im Frühjahr gesät; im September und October beginnt die Blüthezeit, und sobald gelbe Blätter erscheinen oder die kleinen Knospen zu blühen anfangen, werden die Stengel abgeschnitten. Zur Darstellung des Indigo stellt man zwei Cisternen her, die erste etwa 8 Fuss lang und 16 Fuss breit und 5 Fuss tief, die zweite 12 Fuss im Geviert und 4 Fuss tief, zu welchen man, wenn die Bewerking im Grossen geschehen soll, noch unterhalb der zweiten eine dritte anlegt. Zunächst werden Bündel frisch geschnittener Pflanzen von etwa 125 Pfd. in die erste Cisterne gebracht und Wasser in diese eingelassen, dass die Pflanzen 3—4 Zoll tief bedeckt sind. Nach einigen Stunden beginnt die Gährung, wobei das Wasser anfangs trübe, dann smaragdgrün wird und Kohlensäure und Ammoniak sich entwickeln. Die Gährung dauert 12—16 Stunden, bei eben erst blühenden Pflanzen nur 10—12. Nach Vollendung der Gährung, was man an dem Aufhören der Gasentwicklung erkennt, lässt man die Flüssigkeit in die zweite Cisterne, wo man sie alsdann sofort entweder durch mechanische Vorrichtungen oder durch Schlagen mit Schaufeln in starke Bewegung versetzt, wobei jene anfangs violett, später dunkelblau wird. Man setzt dann Kalkwasser oder von einer als Cuajo bezeichneten Substanz, die aus

1) Journ. of Soc. of Arts. Durch Pharm. Journ. 4. Ser., 1896, No. 1370.

einer wilden weissen Beere, genannt Olavere, eines auf dem Isthmus von Tehuantepec und Chiapas wachsenden wilden Baumes, der den Namen Quajatatinta führt, und aus Eibischblättern gemacht wird, hinzu, um die Abscheidung des Indigo zu fördern, während man gleichzeitig mit verstärkten Kräften umrührt. Nach 2—3 Stunden Ruhe setzt sich der Indigo in Schollen ab und hinterbleibt nach Entfernung des darüber befindlichen gelben Fluidums als blauschwarzer Schlamm, den man in konischen Leinenbeuteln aufhängt, um ihn vom Wasser zu befreien. Die Farbe wird dann in einem mit Cement ausgekleideten Darrofen bei mässiger Wärme getrocknet, dann durch Pressen in Blöcke von 25 Pfd. Schwere geformt. Im Mesophyll der Blätter sind zwei grosse Harzgänge vorhanden.

*Glycyrrhiza*. Chinesisches Süssholz wird nach Angaben von Bretschneider<sup>1)</sup> producirt in Chili, Shantung, Shensi, Kansu, Newchwang, Tientsin, Chefor, Hankow. Im Jahre 1882 sandte er einige Muster von Chinesischer Süssholzwurzel von Shansi zu Flückiger, welcher in der zweiten Ausgabe seiner Pharmakognosie mittheilt, dass sie von bester spanischer Waare nicht zu unterscheiden sei. Die in Europa gebrauchte Droge stammt von *Glycyrrhiza glabra* L., welche in Südeuropa heimisch ist, und deren typische und beste Form die spanische Pflanze ist. Die Varietät *glandulifera*, welche in Ungarn und Südrussland wächst, giebt das russische Süssholz; solches stammt ferner von *Glycyrrhiza echinata*, L. Louveiro giebt an, dass chinesisches Süssholz von *G. echinata* und *G. glabra* stamme und aus den nördlichen Provinzen Chinas komme. Bunge erwähnt *G. glandulifera* als in der Nähe von Peking und der grossen Mauer vorkommend. Pozevalsky stellt fest, dass die Wurzel von *G. uralensis* Fischer, eine der charakteristischsten Pflanzen des Ordosgebietes, von den Mongolen an die Chinesen verkauft wird, welche die Droge den Huang-ho hinunter und auf die Chinesischen Märkte bringen. Dieselbe Pflanze kommt nach David in der Pekingener Ebene und im südlichen Mongolien vor. Sie gedeiht ebenso im Altai und dem Uralgebirge.

Ueber *Piscidia erythrina* liegt eine Untersuchung von A. B. Swaters<sup>2)</sup> vor, die neben der Chemie auch die pharmakognostischen Verhältnisse der unter dem Namen Dogwood bekannten Wurzelrinde berührt. Diese ist aussen braun und an Stellen, wo der Kork entfernt ist, durch das chlorophyllhaltige Phelloderm grün. Der Querschnitt zeigt eine aus 15—20 Reihen dünnwandiger Zellen bestehende Korksicht, darunter 5 Reihen chlorophyllhaltiger Zellen, ein sehr dünnwandiges Bastparenchym, mit Chlorophyll- und Krystallzellen und grösseren, mit einem harzartigen Stoffe gefüllte Räume. Die Innenrinde, die  $\frac{1}{4}$  der ganzen Rinde bildet, besteht aus isodiametrischen Parenchymzellen. Die Bastfasern bilden nach der Mitte zu concentrische Ringe; jedes

1) Bull. Royal Gard. Kew 1896, No. 119.

2) Inaug. Dissert. Utrecht 1896.

Bündel wird gewöhnlich von Zellen mit Krystallen umgeben; Steinzellen fehlen. Zwischen zwei concentrischen Ringen ist eine Schicht von stark lichtbrechendem Horngewebe vorhanden. Swaters ist es nicht gelungen, ein Alkaloid zu isoliren; er führt die Fällungen, die verschiedene Alkaloidreagentien geben, auf Peptone und Farbstoffe zurück. Als wirksamen Bestandtheil betrachtet er ein in 6 Th. absolutem Alkohol, 32 Th. Aether, 96 Th. Chloroform und 360 Th. Schwefelkohlenstoff lösliches, in Petroleumäther und Wasser unlösliches, aus salzsaurer und essigsaurer Lösung, nicht aber aus alkalischer Lösung durch Wasser fällbares weisses amorphes Harz, das er als Piscidin bezeichnet. Es entspricht der Formel  $C_{15}H_{12}O_4$  und ist zu 0,025 für Kaninchen giftig. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure konnte kein Zucker erhalten werden. Ein daneben vorhandenes, in Alkohol in jedem Verhältnisse lösliches braunes Harz ist ungiftig.

*Pterocarpus*. Einige Kinosorten, eine von *Pterocarpus erinaceus* abstammende Sorte und ein westafrikanisches Muster unbekannten Ursprungs, hat J. M. Francis<sup>1)</sup> untersucht. Dieselben waren unter einander wie von den bekannten Handelssorten gänzlich verschieden. Mit diesen Mustern wie mit bekannten Handelsmustern wurde eine Analyse vergleichender Untersuchungen ausgeführt (die Tanninbestimmung mit Hülfe von Permanganattitration) mit den Resultaten, dass die beiden neuen Sorten gänzlich verschieden von einander, beide aber löslich in Wasser wie Alkohol waren, wie die gewöhnlichen Handelssorten. Diesen letzteren sind sie indessen in Anbetracht ihres nicht höheren Gerbstoffgehaltes in medicinischer Hinsicht durchaus nicht überlegen. Die Lösungen der neuen Sorten erwiesen sich weniger haltbar als die von *Pterocarpus marsupium*-Kino; sie gelatinirten nach mehr oder minder kurzer Zeit.

Mit „Kano“ bezeichnen die Eingeborenen in Senegambien den Baum, welcher das von Fothergill in die Heilkunde eingeführte echte Gummi Kino liefert. Kino ist die verdickte Ausschwitzung von *Pterocarpus erinaceus*. Es war jahrelang nicht zu erhalten und andere Gummi-Arten sind auf den Markt gebracht worden und haben dasselbe verdrängt. Allmählich hat sich das Cochin-Kino aus dem südlichen Indien die Alleinherrschaft auf dem Markte erworben, und es ist für viele Jahre die einzige Art gewesen, in welcher gehandelt wurde. Dass aber das echte Kino den anderen Arten gegenüber grosse Vortheile besitzt, lässt sich leicht aus der vorstehenden Analyse ersehen, welche kürzlich in dem „Chemist u. Druggist“ erschien. Nr. 6 ist echter Kano resp. Kino. Nr. 1 bis 5 sind gewöhnliche Handelsmarken. Die Firma Thomas Christy u. Co. in London hat Vorkehrungen getroffen, um den echten Kino regelmässig sammeln lassen zu können.

(Siehe Tabelle auf Seite 175.)

Die als Nahrungsmittel der Japaner hinlänglich bekannten

1) Bullet. of Pharm. 1896, No. 8.

Aussehen.	Aschen- gehalt.	Löslich in Wasser.	Löslich in Spiritus.	Tannin- gehalt nach Löwenthals Methode.
1. Schwarz, wenn zer- rieben rothbraun.	4 % grau.	Zum grössten Theil. Lösung dunkelroth.	Weniger als halb.	34,4 %
2. Violettschwarz.	2,8 % weiss.	Fast vollständig. Hellrothe Lösung.	Dreiviertel	39 %
3. Granatrothe Trop- fen an der Rinde hängend.	6 % grau.	Zum grössten Theil. Portweinfarbe.	Gelatinirt.	28 %
4. Schwarz, wenn zer- rieben roth.	3,4 % weiss.	Fast vollständig. Dunkle Portweinfarbe	. . . .	26,2 %
5. Intensiv schwarz, wenn zerrieben braun.	7 % grau.	Weniger als halb. Portweinfarbe.	. . . .	14,2 %
6. Echter Kino-, resp. Kano-Gummi. Granatroth.	1,75 % weiss.	Ungefähr dreiviertel. Hellrothe Lösung.	Fast voll- ständig.	52 %

Bohnen von *Soja hispida* Moench (*Glycine hispida* Maxim.) gewinnt nach Trimble<sup>1)</sup> für die amerikanischen Staaten durch ihren Anbau in verschiedenen Gegenden, besonders in den Südstaaten, einige Bedeutung, vorläufig allerdings wesentlich nur als Viehfutter. Als Arzneimitteln sind die Sojabohnen namentlich in Frankreich zur Herstellung von Brod für Diabetiker empfohlen, weil sie, wie mehrfache Untersuchungen gezeigt haben, kein Stärkemehl enthalten. Auch Glykose ist in ihnen nicht vorhanden; vielmehr enthalten sie nach Levallois einen leicht zerfliesslichen, Fehling'sche Lösung nicht reducirenden, aber mit Hefe vergärbaren und bei Oxydation mit Salpetersäure, Schleimsäure und Oxalsäure liefernden Zucker. Die für die Ernährung wichtigste Substanz der Sojabohne bilden die Proteinstoffe, die nach Angaben Pellet's allerdings in den in Europa gezogenen Bohnen nicht so reichlich wie in ostasiatischen vorhanden sind. Pellet fand in ungarischen Sojabohnen 31,21, in französischen 34,92, in chinesischen 38,69 % Protein; Kellner constatirte in japanischen sogar 42,05 %. Nicht unbedeutend ist der Fettgehalt, der zwischen 15 und 21 % beträgt. Nach neueren Untersuchungen ist auch reichlich diastasisches Enzym in Sojabohnen vorhanden. Leicht verdaulich sind übrigens die Sojabohnen ebenso wenig wie die ihnen nahe verwandten Bohnen von *Phaseolus*, und diese Schwerverdaulichkeit ist es, welche die Japaner veranlasst hat, unter Beihülfe von Gährungspilzen daraus verschiedene Producte herzustellen, die mit dem Namen Miso, Natto und Tofu belegt werden. Aehnliche Producte werden auch in anderen ostasiatischen Ländern

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 6.

fabricirt; ob sie dem Geschmacke der Europäer oder Amerikaner munden würden, erscheint sehr zweifelhaft. Am ersten möchte noch der in die Kategorie des vegetabilischen Käse fallende Natto, in dem sich Tyrosin, Pepton, Guanin, Leucin und Xanthin als Producte der Leguminzersetzung durch vier verschiedene Bacterien finden, Attractionskraft besitzen. Die zum Würzen von Saucen dienende Shoya oder Shog scheint nicht aus den Samen von Soja hispida, sondern aus denen von Phaseolus radiatus bereitet zu werden.

Ueber einige *chinesische Sojabohnenpräparate* (Bohnenkäse, Bohnenbrei und Soja) machte H.C. Prinsen<sup>1)</sup> ausführlichere Mittheilungen unter Angabe der Bereitung und Zusammensetzung dieser Präparate.

*Toluifera Pereirae*. Gehe u. Co.<sup>2)</sup> haben die *Untersuchung des Perulbalsams* nach der von ihnen angegebenen Methode der Bestimmung des Cinnameingehaltes und dessen Identificirung durch die Verseifungszahl (s. Jahresber. 1895, 52) fortgesetzt und dabei durchaus befriedigende Resultate erzielt. Der Cinnameingehalt schwankt bei zuverlässig echten Balsamen zwischen 56,5 bis 62,2 %, die Verseifungszahl beträgt 236 bis 240, so dass Gehe u. Co. glauben, diese Methode für die richtige Beurtheilung eines Balsams empfehlen zu können. Weniger günstige Resultate konnten sie mit der von Musset (ebenda 53) veröffentlichten Prüfungsart erzielen. Abgesehen davon, dass sie für die Praxis zu zeitraubend ist, unterliegt es keinem Zweifel, dass die Identificirung des mit Benzin abgeschiedenen Cinnameins durch das specifische Gewicht keine hinreichende Garantie für die Reinheit des Balsams bietet. Hierzu kommt, dass das Benzin nicht nur das Cinnamein, sondern auch die freie Säure löst, und dass die Probe nothwendig versagen muss, wenn zur Fälschung des Balsams benzinlösliche Harze benutzt worden sind. So gab z. B. ein mit 10 % Tacamahaca versetzter Balsam nach dieser Probe 63,2 % benzinlösliche Bestandtheile vom specifischen Gewicht 1,073 und ein mit 10 % Colophonium versetzter 60,05 % vom specifischen Gewicht 1,071. In beiden Fällen versagte die Probe. Will man der Idee, der Abscheidung des Cinnameins als Grundlage für die Prüfung des Balsams, Berechtigung einräumen, so wird die reine Abscheidung ohne die freie Säure und die Identificirung durch die Verseifungszahl unerlässlich sein.

Ueber *Balsamum Peruvianum* schreiben Caesar u. Loretz<sup>3)</sup> Folgendes: „Für die Beurtheilung eines Perubalsams kommen unseren Erfahrungen nach ausser den physikalischen Eigenschaften, Geruch, Consistenz und Farbe immer noch in erster Linie das specifische Gewicht und die in richtiger Weise ausgeführte Salpetersäureprobe in Betracht. Diese Prüfungsmethode verdient auch deshalb noch den Vorzug, weil sie es jedem Apotheker er-

1) Chem. Ztg. 1896, 67.

2) Handelsber. 1896, April.

3) Geschäftsber. 1896, Sept.

möglichst, sich rasch und ohne umständliche Analyse ein Urtheil über eine Waare zu bilden. Das specifische Gewicht haben wir beim Nachprüfen von ca. 50 Kisten in den letzten Jahren direct aus ein und derselben Quelle importirten und in jeder Hinsicht als rein erwiesenen Perubalsams in keinem Falle unter 1,140 und nur in einzelnen Fällen über 1,150 befunden. In der Hauptsache kommen die Balsame auf das Durchschnittsgewicht von 1,145 bis 1,148; zur Controle herangezogene andere, die Salpetersäureprobe nicht haltende und auch in ihren physikalischen Eigenschaften abfallende Handelssorten zeigten meistens unter 1,140, zwischen 1,133 bis 1,139 liegende specifische Gewichte, und bedarf das für Perubalsam in der Ph. G. III vorgeschriebene spec. Gewicht, wie durch Th. Wimmel schon angeregt wurde, entschieden einer Berichtigung.

Die von Musset und Gehe & Co. vorgeschlagene Bestimmung des Ester- resp. Cinnameingehaltes bildet eine weitere Bereicherung der Prüfungsmethoden. Die nach der Gehe'schen Methode ausgeführte Bestimmung des Cinnameingehaltes und dessen Identificirung durch die Verseifungszahl hat den Nachtheil, dass sie wohl in grösseren, vollkommen eingerichteten Laboratorien leicht ausführbar ist, nicht aber in jeder Apotheke, wo die Beschaffung der für jede Untersuchung erst besonders herzurichtenden Normalkalilange Zeitaufwand und Kosten verursacht und obendrein unsichere Resultate erhalten werden, weil die Ausführung solcher Bestimmungen eine grössere Uebung erfordert, um positiv sichere Resultate zu erlangen. Einfacher erweist sich in dieser Hinsicht die Musset'sche Methode der Esterbestimmung und lässt sich dabei die etwas zeitraubende ca. fünfmalige Extraction bis zur völligen Abscheidung des Cinnameins in der Weise vereinfachen, dass der Balsam, mit einer genügenden, genau gewogenen Menge Talcumpulver oder Kieselguhr verrieben, das Gemisch mit Petroläther extrahirt und durch den Gewichtsverlust desselben der Estergehalt dann bestimmt wird. Der von Gehe & Co. gegen die Musset'sche Methode erhobene Einwand, dass dem Balsam durch Benzin nicht nur das Cinnamein, sondern auch die freien Säuren entzogen werden, hat gewiss seine Berechtigung; einen ziemlich zuverlässigen Anhalt bietet in diesem Falle bei vorliegenden Verfälschungen mit Harzen aber immerhin das specifische Gewicht der Ester und bis auf wenige Ausnahmen auch die bei dem Balsam vorher vorzunehmende Salpetersäureprobe. Wir constatiren nach dem abgekürzten Musset'schen Verfahren bei einer fortlaufenden Prüfung unserer als rein erwiesenen Eingänge einen zwischen 64 bis 70% schwankenden Estergehalt mit einem specifischen Gewicht von 1,106 bis 1,110, während die Salpetersäureprobe nicht haltende und im specifischen Gewicht abweichende, zweifelhafte Balsame durchweg einen geringeren Estergehalt von niedrigerem specifischen Gewicht ergaben.“

*Zur Prüfung des Perubalsams* lieferte auch K. Dieterich<sup>1)</sup>

1) Ber. d. pharm. Ges. 1896.



einen Beitrag. Derselbe wies an der Hand zahlreicher Versuche ziffernmässig nach, dass eine kleine Abänderung der Verseifungsmethode schon grosse Differenzen hervorruft, und dass es nöthig ist, eine bestimmte Methode festzulegen. Sowohl die alkoholische Verseifung am Rückflusskühler, als auch die wässrige durch Einleiten von Wasserdämpfen, sowie diejenige mit Petroleumbenzin auf heissem Wege liefern zu niedrige Zahlen. Die besten Resultate ergab die Verseifung auf kaltem Wege nach einer Vorschrift, welche als eine Abänderung einer von Henriques für Fette angegebenen Methode anzusehen ist und folgendermaassen lautet: „Man wägt 1 g Perubalsam in einem Kolben von 500 cc Inhalt, setzt 50 cc Petrolbenzin (spec. Gew. 0,700 bei 15° C.) und 50 cc  $\frac{1}{2}$  alkoholische Normal-Kalilauge zu und lässt unter öfterem Umschütteln gut verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit fügt man weiter 300 cc Wasser hinzu, schwenkt gut um, bis sich die am Boden ausgeschiedenen dunkeln Kalisalze gelöst haben, und titrirt unter fortwährendem Umschwenken mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure zurück unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. Die Anzahl der gebundenen Cubikcentimeter  $\text{KOH}$  geben mit 28 multiplicirt die Verseifungszahl.“ Mit einer grossen Anzahl Handelssorten von Perubalsam erhielt K. Dieterich folgende Zahlen:

Säurezahlen . . . . .	68—80
Verseifungszahlen . . . . .	260—270
(im Gegensatz zu den früheren Zahlen 218—259)	
Cinnameingehalt . . . . .	65—75 %
Harz . . . . .	20—28 %
(Verhältniss von Harz zu Cinnamein 1 : 3)	
Ätherunlöslicher Antheil . . . . .	1,5—3 %
Maumené'sche Zahl . . . . .	53—54° C.

Dieterich hat damit den Beweis erbracht, dass die bisher erhaltenen Verseifungszahlen nur partielle waren und die höchsten bisher erhaltenen Werthe eher berechtigt sind, Normalzahlen zu heissen, als die niedrigen. — Verfasser hat seine Untersuchungen auch auf eine grosse Anzahl von bekannten Verfälschungen des Perubalsams ausgedehnt. Verfälschungen erhöhen die Säurezahlen und drücken die Verseifungszahl herab. Die durch Subtraction der Säurezahl von der Verseifungszahl erhaltene Esterzahl schwankt bei den untersuchten Sorten zwischen 188 und 196, im Gegensatz zu den früher erhaltenen von 155 bis 206. Eine zu niedrige Esterzahl deutet auf eine Verfälschung, und zwar eine unter 100 auf Verfälschung mit Colophon, Tolubalsam oder Benzoë hin. Die Bestimmung des ätherunlöslichen Antheils ist für die Identificirung brauchbar, nicht aber für den Nachweis von Verfälschungen. Bei der Werthbestimmung eines Balsams ist ein solcher mit hohem Cinnameingehalt einem solchen mit hohem Harzgehalt vorzuziehen. Verhältnisse von 1 (Harz) : 2 (Cinnamein) oder 1 : 5 lassen auf gröbere Verunreinigungen schliessen. Der Brechungsindex des Perubalsams liegt zwischen 1,42 und 1,49 entsprechend der hunderttheiligen Scala des Butterrefractometers, und die kritische

Temperatur lässt sich bei Perubalsam nicht bestimmen. Auch ist die Maumené'sche Zahl nur zur Identificirung eines Balsams brauchbar. — Demnach lässt Dieterich den Perubalsam in nachstehender Weise prüfen: Bestimmung des specifischen Gewichtes, Prüfung nach dem D. A.-B., Bestimmung der Verseifungszahl auf kaltem Wege durch starkes alkoholisches Kali, Petroleumbenzin und Titration unter Zusatz von Wasser, Bestimmung der Säurezahl in möglichster Verdünnung, quantitative Bestimmung des in Aether unlöslichen Antheiles, des Harzes und des Cinnameins und Berechnung der Esterzahl.

### Piperaceae.

Beiträge zur *pharmaceutischen und chemischen Kenntniss der Cubeben und der als Verfälschung derselben beobachteten Piperaceenfrüchte* liefert K. Peinemann<sup>1)</sup> in einer sehr eingehenden Arbeit, deren Resultate im Wesentlichen folgende sind. Die Verfälschungen und Substitutionen der Cubeben lassen sich in drei Hauptgruppen eintheilen: I. Piperaceenfrüchte mit stielartigem Fortsatz des Pericarps. II. Piperaceenfrüchte ohne stielartigen Fortsatz des Pericarps. III. Früchte aus anderen Familien. Während die Repräsentanten der beiden letzten Gruppen sich leicht von Cubeben unterscheiden lassen, bieten die zur ersten Gruppe gehörenden Verfälschungen grössere Schwierigkeiten. —

Auf Grund des anatomischen Baues der Fruchtschale lassen sich folgende 4 Unterabtheilungen aufstellen:

1. Aeussere und innere Steinzellenschicht vorhanden, ausserdem zerstreute Sclerose im Parenchym des Pericarps.
2. Aeussere und innere Steinzellenschicht vorhanden, keine Sclerose im Parenchym des Pericarps.
3. Aeussere Steinzellenschicht vorhanden, meist sehr schwach entwickelt, innen gänzlich fehlend.
4. Aeussere und innere Steinzellenschicht fehlend.

Die zweite Unterabtheilung, zu welcher die officinelle Cubebe gehört, umfasst eine Reihe von Früchten, welche hinsichtlich des anatomischen Baues sich so sehr gleichen, dass der mikroskopische Befund nicht ausreichend ist, um Verfälschungen zu constatiren, es ist deshalb in diesem Falle die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure heranzuziehen, mit welcher Säure echte Cubeben eine purpurviolette Färbung geben, während alle anderen Früchte andere Farbenercheinungen zeigen, und zwar färben sie sich in den meisten Fällen gelbbraun.

Aus der Beschreibung des Baues der echten Cubeben ist hervorzuheben: 1. Die äussere Steinzellenschicht ist nicht als unmittelbare hypoeidermale Schicht zu betrachten, sondern dieselbe ist von der Epidermis durch eine aus ein bis drei Zelllagen gebildete, nicht farbstoffhaltige Schicht getrennt. 2. Die innere sclerotische Schicht bildet nicht die Grenze zwischen Pericarp und

1) Arch. d. Pharm. 1896. Heft 3. u. 4.

Samen, sondern es folgt auf dieselbe noch eine vielfach übersehene Schicht zusammengepresster Zellen, welche wahrscheinlich, wie beim Pfeffer, aus zwei Zellen besteht. 3. Die im Perisperm sich findende Stärke besteht aus kleinen Einzelkörnern und aus hoch zusammengesetzten Körnern, wie wir letztere beim Pfeffer finden. Neben Amylum kommen in den Zellen noch kleine runde Körner vor, welche protoplasmatischer Natur sein dürften. 4. Cubebin ist nicht nur im Perisperm vorhanden, sondern findet sich ebenfalls im Pericarp. Ebenso ist im schwarzen Pfeffer das Piperin nicht, wie noch in allerneuester Zeit behauptet worden ist, im Perisperm allein zu suchen, sondern dasselbe ist auch im Pericarp enthalten. Das Cubebin ist der Hauptsache nach in den Früchten enthalten; in geringer Menge findet es sich auch in den Fruchtspindeln, nicht in den übrigen Theilen der Pflanze. —

Aus dem chemischen Theile der Arbeit ist zu erwähnen: Piperaceenpflanzen, in welchen Cubebin oder ein diesem verwandter Körper, wie Methysticin, Ottonin u. s. w. vorkommt, enthalten keine alkaloidartige Substanz, und umgekehrt sind diejenigen, in welchen ein Alkaloid nachgewiesen werden konnte, stets frei von Cubebin, resp. einem ähnlichen Körper, so dass die Annahme nicht unbegründet war, dass sich diese Substanzen gegenseitig in den Pflanzen der Familie der Piperaceen vertreten. Eine bemerkenswerthe und interessante Ausnahme von dieser Regel macht der vom Verfasser untersuchte Piper Lowong Bl., welcher neben Piperin Pseudocubebin enthält. Bei der nahen Verwandtschaft, welche Piper Lowong zu Piper Cubeba besitzt, lag der Gedanke nahe, dass Pseudocubebin und Cubebin identisch seien, welcher Gedanke noch grössere Wahrscheinlichkeit gewann, da sich herausstellte, dass beiden Körpern die gleiche elementare Zusammensetzung zukommt und dass beide bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Piperonylsäure liefern. Trotzdem sind die beiden Körper nicht als identisch zu betrachten und zwar aus folgenden Gründen: 1. Cubebin besitzt in alkoholischer Lösung einen penetranten bitteren Geschmack, während die Lösung des Pseudocubebins durchaus geschmacklos ist. 2. Cubebin krystallisirt in feinen, kleinen nadelförmigen Krystallen, Pseudocubebin unter den gleichen Bedingungen in bis 5 cm langen Nadeln. 3. Cubebin in Chloroform gelöst, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach links ab, Pseudocubebin um annähernd ebensoviel nach rechts. 4. Der Schmelzpunkt des Cubebins liegt bei 125°, der des Pseudocubebins bei 122°. 5. Cubebin giebt mit conc. Schwefelsäure eine prachtvoll purpurviolette Färbung, Pseudocubebin eine gelbbraune. 6. Durch Einwirkung von schmelzendem Aetzkali liefert Cubebin Protocatechusäure, Pseudocubebin nicht. 7. Brom giebt mit Cubebin das unter Wasseraustritt entstehende Substitutionsproduct von der Formel  $(C_{10}H_7Br_3O_2) \times$  resp.  $(C_0H_2Br_2O_2) \times$ , Pseudocubebin giebt das Dibrompseudocubebin:  $C_{20}H_{18}Br_2O_6$ . 8. Cubebin und Pseudocubebin geben bei Behandlung mit conc. Salpetersäure durchaus

verschiedene Nitroproducte. 9. Cubebin lässt sich durch Einwirkung von Benzoylchlorid identificiren, Pseudocubebin nicht. Ueber die Constitution des Pseudocubebins lässt sich ebenso wenig etwas Genaues aussagen, wie über die des Cubebins. Die von Pomeranz für letzteres aufgestellte Formel kann nicht die richtige sein, da Cubebin als optisch-activer Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom im Molekül enthalten muss; dieses ist aber in der vom genannten Autor mitgetheilten Formel nicht enthalten. —

Im Handel scheinen verschiedene Sorten von Cubebin vorzukommen, wie aus Folgendem hervorgehen dürfte: 1. Ein dem Verf. zur Verfügung stehendes Cubebin zeigte die molekulare Zusammensetzung  $C_{40}H_{40}O_6$ , ein anderes diejenige von  $C_{40}H_{40}O_{12}$ . 2. Während Weidel bei Einwirkungen von conc. Salpetersäure auf ein von ihm untersuchtes Cubebin Pikrinsäure und Oxalsäure erhielt, konnte P. das in seinem Besitz befindliche leicht durch conc. Salpetersäure in Nitrocubebin überführen. 3. Das vom Verf. dargestellte Nitrocubebin ist von demjenigen, welches Weidel durch Einwirkung von  $N_2O_5$  erhielt, durchaus verschieden, obgleich beide Körper die gleiche Anzahl von Nitrogruppen im Molekül enthalten. 4. Zwei von P. untersuchte Cubebinsorten waren hinsichtlich des Schmelzpunktes, der Löslichkeitsverhältnisse und auch der Farbenreaction verschieden. 5. Vielleicht darf auch hierher gerechnet werden, dass Angeli und Mole einerseits und Weidel andererseits bei Innehaltung gleicher Operationsbedingungen zu zwei unter sich verschiedenen Bromsubstitutionsproducten gelangten. —

Das ätherische Oel von Piper Lowong besteht im wesentlichen aus 2 Hauptfractionen, von welchen die eine optisch activ, die andere optisch inactiv ist. Die höchst siedenden Antheile enthalten ein blaues Oel. Aus einer Fraction konnte ein Körper isolirt werden von der Formel  $C_{10}H_{16}O_2$ , derselbe dürfte wahrscheinlich als Dihydrat ( $C_{10}H_{16}, 2H_2O$ ) eines Terpens, vielleicht das im Cubebeöle enthaltenen Dipentens aufzufassen sein.

Dass man auf Java sehr wohl einen Unterschied zwischen der echten Cubebe und ihren Abarten zu machen versteht, dafür scheint der Umstand zu sprechen, dass beide selten mit einander vermischt zum Export gelangen, sondern die Abarten stets in geschlossenen Partien für sich im Markte anzutreffen sind. Diese Beobachtung haben thatsächlich Gehe u. Co.<sup>1)</sup> vielfach bei Einkäufen gemacht; denn unter den offerirten und bemusterten Partien zeigten sich immer nur vereinzelte als echte Cubeben, während die Mehrzahl von Abarten herstammten, die für medicinische Zwecke unbrauchbar sind und den Markt schwer belasten. Aus der Arbeit von Peinemann sind von Interesse für den Handel die Resultate, aus denen sich ergibt, dass der mikroskopische Befund allein nicht ausreichend ist, um Verfälschungen

1) Handelsber. 1896. Sept.

zu constatiren, sondern dass hierzu die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure, mit der echte Cubeben in Folge ihres Cubebingehaltes eine purpurviolette Färbung geben, während die anderen Früchte andere Farbenerscheinungen zeigen, herangezogen werden muss. Der Grosshandel bedient sich dieser Reaction bereits seit einigen Jahren bei der Beurtheilung der Cubeben und hat ausserdem immer einen gewissen Werth darauf gelegt, dass der Same verkümmert erscheint, nicht, wie dies bei vielen in Betracht kommenden Abarten der Fall ist, kugelförmig ausgebildet. Zur Zeit sind es hauptsächlich die von Piper Cubeba „var. badak“ abstammenden Früchte, die als Verfälschung in Betracht kommen. Sumatracubeben sind kein regulärer Handelsartikel; bei ihnen tritt als Ausnahme von der Regel die Schwefelsäurereaction auch ein. Als einziges Kennzeichen würde nur die innere Steinzellschicht gelten können, die aus stark radial gestreckten, etwa viermal so langen als breiten Zellen besteht, während bei der echten Cubebe nur mässig gestreckte Steinzellen sich vorfinden. Von den neueren Arzneibüchern hat bisher nur die Dänische Pharmakopöe die Schwefelsäureprobe aufgenommen.

Für die *Darstellung des Piperovatins, des wirksamen Bestandtheils von Piper ovatum* geben W. R. Dunstan und Fr. H. Carr<sup>1)</sup> eine neue verbesserte Methode an. Die Droge wird mit Aether erschöpft, das also erhaltene dunkelgefärbte Extract von Aether befreit, ebenso von dem anhängenden flüchtigen Oel, und hierauf mit heissem verdünnten, 13 %igen Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten des Auszuges scheiden sich Krystalle ab, die aus 40 %igem Alkohol umkrystallisirt werden können. Erhitzt man eine geringe Menge Piperovatin in geschlossener Röhre auf 160°, so entsteht eine flüchtige Base, höchst wahrscheinlich ein Pyridinderivat, und ferner eine nach Anisol riechende Substanz, welche bei der Behandlung mit Aetznatron ausser einem Phenol auch noch eine Säure liefert.

#### Plantaginaceae.

*Plantago Ispaghul Roxb.* ist heimisch in Indien und Persien. Verwendung finden die Samen der Pflanze ihres Schleimgehaltes wegen innerlich, auch geröstet, als Mittel gegen Diarrhoe, äusserlich zu Umschlägen bei Rheumatismus. Die Gehe u. Co.<sup>2)</sup> zugegangenen und von C. Hartwich beschriebenen Samen sind 3 mm lang, 1 bis 1,5 mm breit, zugespitzt, oval, auf dem Rücken gewölbt, auf der Bauchseite von den beiden Langseiten her eingebogen; in der Mitte der so entstandenen Rinne findet sich die kleine Chalaza. Die Farbe ist ein mattes Graubraun; auf dem Rücken findet sich eine länglich-ovale, lebhaft rothbraune Stelle. Die Epidermis der Samenschale ist auf der Rückenseite zu Schleimzellen umgewandelt, deren Inhalt, wie auch bei anderen

1) Chemical News 1895. Vol. 72, No. 1880, 278.

2) Handelsber. 1896. Sept.

Arten, beim Aufquellen geschichtet erscheint. Die Samenschale umschliesst das Endosperm, worin der kleine Embryo liegt. Der werthvolle Stoff auch dieser Art ist der in der Samenschale enthaltene Schleim, und es hat den Anschein, als ob sie diesen in besonders reichlichem Maasse besässe. Sonst dürfte sie vor den Samen anderer Arten, wie *P. Psyllium*, kaum einen Vorzug zu beanspruchen haben.

#### Plumbaginaceae.

*Plumbago zeylanica* L. Die Wurzel wird in Indien in verschiedener Weise verwendet. Begrenzt wird sie aussen von dünnwandigem Kork; im Leptom finden sich stark verholzte Bastzellen; ausserdem fallen in der Rinde vereinzelte Secretzellen mit braunem Inhalt sofort in die Augen. Calciumoxalat fehlt in Stengel und Wurzel gänzlich<sup>1)</sup>.

#### Portulaccaceae.

Th. Peckolt<sup>2)</sup> beschreibt folgende brasilianische Nutz- und Heilpflanzen: *Talinum patens* Willd., ist eine Pflanze mit aufrechten, an der Basis halbrauchartigen Stengeln, kleinen, dickfleischigen, glatten Blättern, rispigem Blütenstande und Kapselfrucht. Die Blätter dienen zu Gemüse, ferner gegen fluor albus. *Portulaca oleracea* L ist ein sehr beliebtes Gemüse. *Portulaca mucronata* Link hat aufrechten Stengel, lanzettlich-spatelförmige, spitze Blätter, einen endständigen Blütenstand mit 2—3 gelben Blüten sowie eine Kapselfrucht. Das Decoct dient als kühlendes Getränk bei Fieber, die Blätter bilden beliebtes Gemüse. *Portulaca grandiflora* Hook. Die wilde Pflanze hat zahlreiche holzige Stengel mit fleischigen, schmal-linearischen, spitzen oder stumpfen Blättern, in den Achseln derselben ist sie mit weissen Haaren bekleidet. Blüten gelb, dicht gedrängt an den Astspitzen; Kapselfrucht. Die schleimreichen Blätter dienen innerlich als Diureticum, äusserlich als Umschlag bei entzündlichen Hautleiden. *Portulaca pilosa* L. Aeste zahlreich, niederliegend; Blätter etc. wie vorher. Blütenstand endständig mit 2—3 gelben oder purpurrothen Blüten. Kapselfrucht. Beliebtes Tonicum und Diureticum; auch gegen Erysipel benutzt.

#### Polygalaceae.

Ueber *Polygala Senega* veröffentlicht Henry Schröder<sup>3)</sup> eine approximative Analyse.

Die Wurzel enthielt: In Petroläther Lösliches: Flüchtigtes Oel 0,12, fettes Oel 5,50. In Aether Lösliches: Harz 2,14, lösliches in Wasser 0,16. In absol. Alkohol Lösliches: Glykose 0,08, Saccharose 0,50, unreine Polygalasäure und Harz 5,93. In kaltem Wasser Lösliches: Glykose 2,68, Saccharose 5,32, Schleim 1,95, Extractiv-

1) Chem. Ztg. 1896, No. 49 u. f.

2) Pharm. Review 1896, No. 7.

3) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 4.

stoffe (Saponin etc.) 4,07. In alkalischem Wasser Lösliches: Pektin und Eiweissstoffe 18,40, Extractivstoffe 2,16. In saurem Wasser Lösliches: Pararabin 1,60, Stärke fehlt, Lignin 11,60, Cellulose 19,30, Feuchtigkeit 3,25, Asche 6,65, Verlust 8,54 %.

### Polygonaceae.

*Polygonum cuspidatum*. Eine von A. G. Perkin <sup>1)</sup> angestellte Untersuchung der in Theilen von Indien, China und Japan zum Gelbfärben benutzten *Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum* ergab das Vorhandensein eines Glykosides von der Formel  $C_{21}H_{20}O_{10}$ , das beim Kochen mit Salzsäure in ein Osazon und das im Rhabarber und in *Rhamnus Frangula* nachgewiesene Glykosid Emodin zerfällt. Mit dem Frangulin der Faulbaumrinde ist das mit dem Namen Polygonin belegte Glykosid nicht identisch. Neben Emodin wurde auch durch Spaltung des bei der Reinigung des Polygonins erhaltenen gallertartigen Niederschlages mittels Salzsäure Emodinmonomethyläther erhalten, der sich nach Perkin und Hummel in der Wurzelrinde von *Ventilago madraspotana* in freiem Zustande findet. Die *Polygonumwurzel* enthält auch eine interessante wachsartige Substanz, die mit einem in der Rinde von *Morinda umbellata* vorkommenden Wachs übereinstimmt. Ein eigenthümliches, für die Färberei verwendbares Pigment fehlt in der Droge und wenn man diese in China als Färbematerial verwendet, ist dabei der darin enthaltene Gerbstoff offenbar das Wirksame. Es kann aber auch sein, dass man die Blätter der Pflanze, die nach Perkin allerdings etwas gelben Farbstoff enthalten, mit der Wurzel verwechselt hat.

Auf den *therapeutischen Werth von Rumex und Cichorium* lenkte Pruyss <sup>2)</sup> die allgemeine Aufmerksamkeit. Blätter und Wurzeln beider Pflanzen wirken als Laxans und fanden früher bei Unterleibsleiden vielfach Anwendung.

*Rumex nepalensis*. O. Hesse hat bereits in einer früheren Arbeit über Rhabarber constatirt, dass die Wurzel von *Rumex nepalensis* keine Chrysophansäure enthält, wie Hooper angegeben hat, sondern einige andere der Chrysophansäure zum Theil ähnliche Stoffe. Bislang hat Hesse <sup>3)</sup> näher untersucht: einen mit der Chrysophansäure isomeren Körper  $C_{15}H_{10}O_4$ , der gelbe goldglänzende, bei 186—188° schmelzende Blättchen bildet, einen in orangeröthen Nadeln vom Schmelzpunct 136° krystallisirenden Körper  $C_{15}H_{12}O_4$  und eine Verbindung  $C_{15}H_{16}O_4$ , welche grünlichgelbe Prismen vom Schmelzpunct 158° bildet. Der erstgenannte Körper ist in wässriger Natriumcarbonatlösung mit braungelber Farbe löslich; die beiden anderen sind darin unlöslich, lösen sich aber sehr leicht in Kalilauge und zwar mit purpurrother Farbe. Ohne Zweifel stehen die drei Körper, die weiter untersucht werden sollen, in naher Beziehung zu einander.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896. 160.

2) Pharm. Ztg. 1896, 484.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 325.

**Pomaceae.**

*Mespilus germanica*. Ueber die *Zusammensetzung der Mispel* berichtete Bersch<sup>1)</sup>. Die Früchte werden bekanntlich vielfach genossen oder finden zur Darstellung von Mispelwein Verwendung. Das ursprünglich gelblich-weiße, harte und unangenehm zusammenziehend schmeckende Fruchtfleisch wird nach längerem Lagern braun, teigig und sehr wohlschmeckend. Der Saft der Mispel enthält grössere Mengen von Pectinkörpern und ist stark linksdrehend. Der darin enthaltene Zucker ist Invertzucker. Verfasser fand in den Früchten neben Apfelsäure auch Essigsäure (0,03 %), sowie geringe Mengen Alkohol. Die Frischsubstanz der ganzen Früchte, der Schale, des Fruchtfleisches und der Kerne zeigt folgende procentuelle Zusammensetzung:

	Ganze Früchte.	Schale.	Fruchtfleisch.	Kerne.
Wasser	69,13	63,14	75,21	38,42
Protein	0,86	1,52	0,65	1,57
Fett	0,32	0,98	0,14	0,38
Zucker	11,14	—	12,04	—
N-freie Extractivstoffe	12,65	26,77	9,33	28,73
Rohfaser	5,03	6,45	1,82	29,88
Asche	0,87	1,14	0,81	1,02

**Rhizophoraceae.**

Ueber die *Verwendung der Mangroven als Gerbmateriel* bringt M. Gürke<sup>2)</sup> einige Notizen. Die Rinde der Rhizophoraceen, welche man „Mangroven“ nennt (Rhizophora-, Bruguiera-, Ceriops- und Kandelia-Arten) enthält reichlich Gerbstoff sowie braunen Farbstoff und wird in Westindien, Ceylon, auf Borneo und den Marshallinseln zum Gerben und Färben benutzt. Zur Ausnutzung der Droge zu gleichen Zwecken für Europa wurden in letzter Zeit verschiedene Versuche gemacht. Jamaikanische Rinde mit 25,10 % Gerbstoffgehalt kam 1890 und 1892 nach England, ebenso ein Extract der Rinde mit 58,20 % Gerbstoff. Beide konnten die Concurrenz billiger Gerbmaterieln indessen nicht aushalten. Gürke hält es für wünschenswerth, dass auch in Deutsch-Ostafrika, wo Mangroven sehr reichlich vorhanden sind, eingehende Gewinnungsversuche gemacht werden. Voraussichtlich wird nur durch Herstellung eines Extracts an Ort und Stelle eine rentable Verwerthung möglich sein. Uebrigens ist aus Witoland bereits eine Probe der dort gewonnenen Mangroverinde zur Untersuchung nach Deutschland gesandt worden.

**Proteaceae.**

Ueber das *Vorkommen von Aluminiumsuccinat im Holz von Grevillea robusta* R. B. berichten J. H. Maiden und Henry G. Smith<sup>3)</sup>. Der Gang der Untersuchung, den hier auszuführen zu

1) Landwirthsch. Versuchsstat. Biedermann's Centralbl. 1896, Heft VII.

2) Notizbl. d. bot. Gart., Berlin, 1896, No. 5.

3) Journ. and proceed. of the Royal society of New South Wales 1895, 325.



weit führen würde, ergab ausser Aluminiumsuccinat etwas freie Essigsäure, was auch darauf zu deuten scheint, dass die Bernsteinsäure ein Fermentationsproduct der in Pflanzensäften häufig vorkommenden Aepfelsäure ist. Erstere zu entdecken war, Mangels frischen Saftes von *Grevillea*, noch nicht möglich. Bemerkenswerth ist übrigens auch die Anwesenheit des verhältnissmässig selten in Pflanzen vorkommenden Aluminiums.

*Leucodendron concinnum*. Die Blätter werden von den Bewohnern des Caplandes als Mittel gegen Malaria gebraucht. In denselben ist nach I. H. Meiring Beck ein Glykosid, das Proteacin, enthalten, das in seinen chemischen Eigenschaften dem Salicin aus der Weidenrinde sehr nahe steht.

E. Merck <sup>1)</sup> erhielt aus den Blättern ein amorphes Glykosid und einen krystallisirten Bitterstoff. Das Glykosid, Leucoglycodin  $C_{27} H_{42} O_{10}$ , ist ein weisses, amorphes, bitterschmeckendes Pulver. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche beim Erhitzen von Rothgelb und Dunkelroth in Braunroth übergeht. Der Bitterstoff, Leucodrin  $C_{15} H_{16} O_8$ , bildet weisse, bei  $212-213^\circ$  schmelzende Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol mässig löslich sind. Das Leucodrin wird von kalten Mineralsäuren nur langsam aufgenommen, während es sich in Ammoniak und Aetzkalken leicht löst.

O. Hesse <sup>2)</sup> stellte das *Leucodrin* dar, indem die zerkleinerten Blätter mit Aether extrahirt wurden. Der Aetherauszug wird dann mit heissem Wasser behandelt, mit Bleiacetatlösung gefällt, die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure entbleit, concentrirt und mit Aether ausgezogen. Das beim Verdunsten der Lösung hinterbleibende Leucodrin wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das Leucodrin  $C_{18} H_{20} O_9$  bildet farblose, bei  $212^\circ$  schmelzende Prismen. Es schmeckt intensiv bitter, ist gut löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Chloroform, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde Triacetyl-Leucodrin  $C_{18} H_{17} (C_2 H_3 O)_3 O_9$  erhalten. Das Leucodrin ist ein Alkohol und enthält 3 Hydroxylgruppen. In welcher Form die übrigen Sauerstoffatome vorhanden sind, ist noch zu ermitteln.

*Protea mellifera* ist ein in Südafrika weit verbreiteter Strauch, dessen Blüthen einen süss schmeckenden Saft enthalten, wonach der Strauch seinen Namen (Zuckerbusch) erhalten hat. Aus den Blättern und holzigen Zweigen desselben konnte O. Hesse <sup>3)</sup> ein Phenol isoliren und zwar Hydrochinon, welches in einer Menge von 2 bis 5 % in den verschiedenen Theilen des Zuckerbusches enthalten ist, und ausserdem eine Säure, die er als Proteasäure bezeichnet. Die Proteasäure  $C_9 H_{10} O_4$  bildet weisse körnige Krystalle; sie ist sehr leicht in Aether, leicht in kochendem Wasser löslich, weniger in kaltem. Die Proteasäure

1) Ber. 1896.

2) Liebig's Annal. d. Chem. 1896, 290, 314.

3) Liebig's Ann. d. Chem. 1896, 290, 317.

neutralisirt die Alkalien vollständig, allein diese Verbindungen färben sich an der Luft rasch dunkelbraun. Sie ist das nächsthöhere Glied der Homoprotocatechusäure.

#### Ranunculaceae.

Beobachtungen über *abnormen Bau verschiedener Akonitknollen* hat C. Hartwich <sup>1)</sup> veröffentlicht. Derselbe berichtete zunächst über solche Abnormitäten im anatomischen Bau von Akonitknollen, welche in einer Zertheilung des Gefässbündelcylinders oft unter gleichzeitiger Vermehrung der Elemente desselben bestehen. Er beobachtete nämlich folgende Fälle: 1. Theile des Cambiums mit meist einem Holztheile werden abgeschnürt, rücken etwas nach Aussen und bleiben längere Zeit isolirt, wobei sie normal nach Innen Holz und Parenchym, nach Aussen Phloëm und Parenchym bilden. Auf solche Weise kann der grösste Theil der Bündel nach und nach abgeschnürt werden. Nach einiger Zeit vereinigen sich jedoch die so abgeschnürten Bündel wieder mit einem Restcambium und es erscheint wieder völlig normale Cambiumbildung. 2. Es bildet sich innerhalb des Holzes nahe der Innengrenze desselben ein zweites Cambium, welches nach Innen Phloëm und nach Aussen zuweilen Xylem bildet, sich also umgekehrt verhält, wie das normale. Sehr bald vereinigt es sich zwischen zwei benachbarten Holztheilen mit dem normalen Cambium, wobei die Vereinigungsstelle bald verschwindet. Dieser Vorgang der Vereinigung und Oeffnung beider Cambien wiederholt sich weiter zwischen benachbarten Holztheilen, und es wird dadurch der grösste Theil derselben isolirt. Diese Theilcambien bilden, wie bei 1, Xylem und Phloëm. Es findet ebenfalls eine Wiedervereinigung der getrennten Bündel statt. Sobald dieselbe beginnt, ist ein Unterschied zwischen 1 und 2 nicht mehr zu erkennen. 3. Es bildet sich wie bei 2 ein inneres Cambium, welches ebenfalls nach Innen Phloëm und nach Aussen Xylem bildet. Dieses innere Cambium biegt sich, umgekehrt wie bei 2, nach Innen ein und es entstehen innerhalb des normalen Holzes eine Anzahl von Theilcambien, von denen jedes ein oder mehrere Phloëmbündel einschliesst. Nun findet in analoger Weise wie bei 2 eine Vereinigung oder Verschmelzung dieser Theilcambien mit dem normalen statt, und es ergiebt sich daraus zunächst ein einziges, ausserordentlich unregelmässig gestaltetes Cambium, welches so viele tiefe Einbuchtungen zeigt, als ursprünglich innere Theilcambien vorhanden waren. Diese Buchten gleichen sich allmählich wieder aus, und das Cambium erscheint nach einiger Zeit wieder völlig normal. — Bei diesen Untersuchungen stiess Hartwich noch auf eine andere interessante Eigenthümlichkeit einer Anzahl von Knollen, die gar nicht selten vorkam. Es zeigte sich nämlich, dass eine mehr oder weniger zusammenhängende Zellschicht der Rinde, die vom Cambium durch drei oder vier Zellreihen getrennt war, ein ab-

1) Pharm.-Ztg. 1896, 659.

weichendes Lichtbrechungsvermögen hatte. Die genauere Untersuchung lehrte, dass meist die Radial-, seltener die Tangentialwände der Zellen verholzt waren und dass dem verholzten Stück der Zellwand ausserdem eine dünne Korklamelle aufgelagert war. Diese eigenthümliche Schicht zieht sich durch die ganzen Knollen, ist bereits nahe an der Spitze nachzuweisen, wo das Cambium eben erst angelegt hat, und findet sich auch in sämtlichen Nebenwurzeln der betreffenden Aconitknollen.

Ueber *mikroskopische Untersuchung der Aconitknollen* s. S. 14

Im japanischen Handel kommen nach Shimoyama <sup>1)</sup> 5 Arten von *Aconitknollen* vor, nämlich: „Kusanzu“, „Shirakawabushi“, „Katsujamabushi“, „Senuzu“ und „Daibushi“. Von diesen sind die ersten drei in Japan heimisch, die übrigen werden aus China importirt. Die ersten beiden hielt Langgard für verschiedenen Arten angehörig. Verf. fand indessen, dass sie beide von *Aconitum Fischeri* abstammen, die zweite Droge bildet einfach die Tochterknolle der ersteren. Die anatomische Structur von Kusanzu ist von A. Meyer (Arch. d. Pharm. 1881) geschildert worden, Wright will darin ein Japanakonitin der Formel  $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$  gefunden haben, während nach Paul und Kingzett dem Alkaloid wahrscheinlich die Formel  $C_{29}H_{43}NO_9$  zukommt. Um nun festzustellen, welche von beiden Formeln richtig ist, stellte Verf. sich das Alkaloid dar und bereitete aus diesem das Platinsalz, welches der Formel  $(C_{29}H_{43}NO_9)_2PtCl_4$  entsprach, also ist die Wright'sche Formel die richtige. Auch in Shirakawabushi fand Verf. dasselbe Alkaloid, jedoch nur durchschnittlich 0,0680, während die erste Droge davon 0,32 % enthielt. Die dritte Sorte, Katsujamabushi, stammt zweifellos von einer anderen, vorläufig indessen noch unbekannten Pflanze ab, da ihre Structur von der der vorigen Droge abweicht; sie wird vorzugsweise zur Verfälschung der Shirakawabushiknollen benutzt. Es sind in Verderbniss begriffene Mutterknollen, von denen durch Maceration in Salzwasser das Alkaloid grösstentheils ausgezogen ist. Die Untersuchungen des letzteren ergaben, dass es mit dem Atisin, dem Alkaloid der indischen Aconitknollen sowie mit dem Alkaloid von *Aconitum heterophyllum* nicht identisch zu sein scheint.

Nach Cl. B. Lowe <sup>2)</sup> sind unter dem Namen *Aconitum japonicum* (von *Aconitum Fischeri* Reichenb.) indische Aconitknollen (Bikh vom Himalaya, von *Aconitum ferox*) im Handel. Für Pharmaceuten ist diese Verwechslung, die übrigens leicht zu erkennen ist, irrelevant. Die Bikhknollen sind oft 4 Zoll lang und haben einen Durchmesser von 1 Zoll und mehr; aussen sind sie stark längsrünzlich, von etwas röthlicher Farbe, innen oft hornig, das Mark 5- oder 6-strahlig. Japanische Aconitknollen sind weit kleiner, 1—2 Zoll lang, von etwa  $\frac{1}{8}$  Zoll Durchmesser, rübenförmig, gleichmässig braun und wenig runzelig.

1) Mitt. der med. Fak. Tokio. Bd. III, No. 1.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 191.

*Atisin*, das Alkaloïd von *Aconitum heterophyllum* hat nach Jowett<sup>1)</sup> die Formel  $C_{23}H_{31}NO_2$ . Er erhielt es als farblosen Firniss, löslich in Alkohol, Aether oder Chloroform, schwach löslich in Wasser und unlöslich in Petroläther. Obwohl die Base amorph ist, liefert sie eine Anzahl krystallinischer Salze, so das Hydrojodid, Hydrobromid, Hydrochlorid, Nitrat.

Aus *Aconitum* - Arten wurden bisher folgende Alkaloïde isolirt<sup>2)</sup>:

A. *Aconitum Napellus* L. Aconitin  $C_{33}H_{43}NO_{12}$  (Wright) oder  $C_{33}H_{47}NO_{12}$  (Jürgens) oder  $C_{33}H_{45}NO_{12}$  (Dunstan). Pseudo-Aconitin  $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O$  (Wright). Picroaconitin  $C_{31}H_{45}NO_{10}$ . Isoaconitin  $C_{33}H_{45}NO_{12}$ . Aconin  $C_{28}H_{39}NO_{11}$  (Wright), oder  $C_{28}H_{41}NO_{11}$  (Dunstan).

B. *Aconitum ferrox* Vallich. Pseudoaconitin = dem aus A. Napellus.

C. *Aconitum Fischeri* Reichenb. Japaconitin  $C_{36}H_{38}N_2O_{21}$ .

D. *Aconitum heterophyllum* Vallich. Atisin  $C_{46}H_{74}N_2O_4$ .

E. *Aconitum Lycoctonum* Wieden. Lycaconitin  $C_{44}H_{60}N_2O_{12}$  (Dragendorff). Myoconitin  $C_{40}H_{56}N_2O_{12}$  (Dragendorff).

F. *Aconitum septentrionale* Koelle. Lapaconitin  $C_{34}H_{48}N_2O_8$ . Septentrionalin  $C_{31}H_{48}N_2O_9$ , Cyuoconitin  $C_{36}H_{55}N_2O_{13}$  (Rosen-dahl).

Ein in *Adonis aestivalis* L. enthaltenes Glykosid wurde von N. Kromer<sup>3)</sup> aufgefunden. Die Pflanze wurde viermal hintereinander mit 96° Alkohol extrahirt, die nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden, grün gefärbten Rückstände wurden mit dem gleichen Vol. Wasser gemischt, das Gemenge wurde nach einander mit Petroläther, Aethyläther und Chloroform geschüttelt. Nur in der Choroformlösung fand sich Glykosid; dieselbe wurde eingeengt, der Rückstand mit Petroläther vom Chlorophyll befreit, in Alkohol gelöst und mit Aether fractionirt gefällt. Die restirende alkoholisch-ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen nicht unerheblichen, glykosidreichen Rückstand. Es wurden durch Fällung mit Aether 6 Fractionen erhalten, die ersten beiden enthielten kein, die beiden folgenden wenig, die letzten beiden die Hauptmenge Glykosid. Fractionen 5 und 6 wurden mit Sand gemischt und mit Aether im Soxhlet 12 Stunden extrahirt. Dem rückständigen Sande wurde das Glykosid durch Alkohol entzogen. Das durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhaltene Glykosid war amorph und stellte nach dem Verreiben ein gelbes, wasserlösliches, leicht bitteres Pulver dar, welches auch in Chloroform und Alkohol, nicht aber in Aether löslich ist. Mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich das Glykosid leicht in eine harzige und eine reducirende Substanz. Es besitzt wahrscheinlich die Formel  $C_{25}H_{40}O_{10}$ . Nach Untersuchungen von

1) Durch Chem. Ztg. 1896, 667.

2) Durch Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, No. 6.

3) Arch. d. Pharm. 1896, Heft 6.

Kobert ist die physiologische Wirkung qualitativ dieselbe wie die des Glykosids von *Adonis vernalis*, quantitativ aber ungefähr 200 mal geringer. Kromer hält das Glykosid möglicherweise mit dem „Adonin“, welches Tahara aus *Adonis amurensis* gewonnen hatte, für identisch.

*Hydrastis canadensis*. Eine vor mehreren Jahren vorgekommene Verfälschung von *Rhizoma Hydrastis* mit *Rhiz. Serpentariae* ist von Neuem beobachtet worden. In Folge der zahlreichen Nebenwurzeln der beiden Rhizome kann die Verfälschung leicht übersehen werden, bei sorgfältiger Untersuchung fallen indessen die heller gefärbten *Serpentaria*wurzeln in die Augen, in zweifelhaften Fällen aber giebt die Farbe der Bruchflächen sofort hinreichende Auskunft<sup>1)</sup>.

#### Resedaceae.

*Reseda odorata*. Nach russischen Fachblättern werden in Russland diese Blüten in concentrirter Abkochung mit Vorliebe als Bandwurmmittel angewandt. Nach dem Einnehmen wird eine kräftige Dosis Ricinusöl gegeben, worauf ohne besondere Beschwerden nach ca. 3 Stunden der Bandwurm abgehen soll<sup>2)</sup>.

#### Rhamnaceae.

*Rhamnus japonica* var. *genuina*. Shimoyama<sup>3)</sup> hat Emodin in den Früchten nachgewiesen, welche in Japan gegen Verstopfung häufige Verwendung finden. Die Darstellungsweise war im wesentlichen dieselbe wie bei den Cassiaarten (s. S. 64) angegeben. *Rheum undulatum* L., der einzigen japanischen Rhabarberart, fand Verf. neben Crysophansäure auch Emodin, allerdings in nur geringen Mengen.

*Rhamnus Purshiana*. Bezüglich der Localisation der activen Principien in *Cascararinde* ist E. Cabannes<sup>4)</sup> zu ähnlichen Resultaten wie Borsow bei der Rinde von *Rhamnus frangula* gelangt. Dieser sah bei Behandlung von Schnitten mit alkoholischer Kalilauge röthliche Färbung in Bast und Rindenparenchym auftreten, die sich vorzugsweise an den Markstrahlen manifestirte. Behandelt man Schnitte von *Rhamnus Purshiana* in derselben Weise, so tritt die Färbung nur an den fünf bis sechs Bastschichten, die an das Cambium stossen, auf, verbreitet sich dann durch die Markstrahlen und geht auch auf ein oder zwei Lagen des Rindenparenchyms über. In den Bastzellen erscheinen rothe Körnchen, die nicht von Essig-, Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure verändert werden. Ammoniak und Natron wirken wie Kali. Die wirksamen Principien (Cascarin, Frangulin, Rhamnetin, Rhamnoxanthin und Crysophansäure) haben somit ihren Sitz in den unmittelbar an das Cambium grenzenden Bastschichten und den sie durchsetzenden Markstrahlen.

1) Pharm. Weekblad 1896, No. 25. 2) Geschäftsber. von Caesar u. Loretz 1896, Sept. 3) Mitth. d. med. Fak. Tokio Bd. III, No. 1. 4) Rép. de Pharm. 1896, 97.

Zur *Geschichte und der Nomenklatur von Rhamnus Purshiana* lieferte J. U. Lloyd<sup>1)</sup> einen Beitrag. Hiernach wurde die Droge zuerst im Jahre 1877 durch Bundy als Abführmittel empfohlen. Zwei Jahre später gab Bundy den Gebrauch des Fluidextractes der Droge an. Erst im Jahre 1879 aber wurde die Stammpflanze der Droge durch Curtis G. Lloyd als *Rhamnus purshiana* erkannt, doch hat sich der spanische Name *Cascara sagrada* für die Droge bis heute erhalten. Ein grosses Verdienst um die Verbreitung der Kenntnisse der Droge haben sich unstreitig Parke Davis u. Co. erworben.

Ueber *Cascara Sagrada* hat L. Planchon<sup>2)</sup> eine grössere, von einer Anzahl von Figuren von C. Bannes begleitete Arbeit veröffentlicht. Nach Bemerkungen über Terminologie, Systematik und Ernte der Droge geht er zu deren Beschreibung über. Zunächst fällt die sehr verschiedene Form und Farbe der Muster verschiedener Herkunft auf. Die Stücke sind stets mehr oder minder eingerollt, niemals ganz flach, nicht über 13–14 cm lang, oft nur 2–3 cm, 1–6 cm breit, meist ca. 3 mm dick, aber auch 1–12 mm dick. Die Oberfläche ist gewöhnlich nicht rauh, graubräunlich bis weisslich, mit weisslichen oder gelblichen Flechten besetzt. Die grösseren Stücke sind meist dunkeler. Innen ist die Rinde glatt, fein längsstreifig oder granulirt, gelbbraun bis braunroth, sehr oft violett. Der Bruch ist aussen glatt, innen faserig, gelb, nach innen dunkeler. Im Querschnitt zeigen sich unter einem selten dicken Kork zwei Zonen, eine gelbe dünne und eine dunklere von verschiedener Mächtigkeit, die Bastzone; beide grenzen sich oft scharf ab. Mit Alkali betupft wird diese Zone blutroth. Der Geruch ist unwesentlich, der Geschmack bitter, unangenehm und lange anhaltend. Anatomie. Epidermiss fehlt. Kork gewöhnlich aus 8–10 Schichten regelmässiger, mit rother Substanz erfüllter Zellen bestehend. Rindenparenchym aus tangential, abgeplatteten dickwandigen, selbst collenchymatösen Zellen bestehend, unter denen Gruppen von Sclereiden mehr oder minder häufig eingebettet sind. Im Rindenparenchym findet sich ferner Chlorophyll, Stärke und Kalkoxalat, letzteres oft in grosser Menge in zerstreuten Gruppen oder in Rhomboedern, welche um die Sclereiden liegen, endlich noch gelber sich durch Alkalien röthender Farbstoff. Der Bast wird durch unregelmässiges parenchymatöses Gewebe gebildet, aus ziemlich dickwandigen, kleinen, meist transversal gestreckten, Stärke und Oxalat enthaltenden Zellen gebildet und ist von breiten, 2–4reihigen Markstrahlen durchzogen, welche oft reichlich gelben Farbstoff enthalten, der sich durch Alkalien rosa färbt. Ausserdem finden sich im Bast reichlich dünne, langgestreckte Bastfasern, welche mehr oder minder stark von Calciumoxalat umgeben sind. Im Pulver der Droge sind charakteristisch die Fragmente des braunen Korks,

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 467.

2) Bull. de Pharm. de Sud-Est, I, 1896, No. 4.

der unregelmässigen, grossen, gefärbten oder farblosen Sklereiden, des Oxalats in Gruppen oder Rhomboedern, der Stärke, der gelben Markstrahlreihen. Das Pulver färbt sich mit Alkali roth. Die wirksamen Principien sind vorzugsweise in den Markstrahlen wie in den das Cambium umgebenden Bastschichten localisirt.

Unter dem Namen *Cascara Sagrada* sind in den letzten Jahren mehrere Arten oder Varietäten von *Rhamnus* importirt worden, deren Zusammensetzung und Wirkung sehr verschieden war. Es scheint auch, dass die Wirkung der Rinde von dem Alter des Organes, dem sie entstammt, wie von der Jahreszeit des Einsammelns und dem Standort und Klima abhängig ist. Auch die Aufbewahrungsdauer und die Art der Präparation sind nicht ohne Einfluss, endlich ist die Wirkung auch eine mehr oder minder individuelle. Alle die letztgenannten Punkte bedürfen noch der Aufklärung.

Die *wirksamen Principien in der Rinde von Rhamnus Purshiana* verhalten sich in physiologischer wie chemischer Hinsicht bekanntlich den activen Bestandtheilen des Rhabarbers wie der Faulbaumrinde sehr ähnlich. *Rhamnus Purshiana* unterscheidet sich indessen nach H. B. Gilpin<sup>1)</sup> vom Rhabarber durch die Anwesenheit eines krystallinischen Princips. Nach Meier und Webber enthält die frische Rinde noch ein giftiges Ferment; man sollte die Droge daher erst ein Jahr nach ihrer Ernte verwenden. Der Bitterstoff der Droge wird von Vielen als dem Gebrauch der Rinde recht hinderlich betrachtet, während die abführende Wirkung auf der Anwesenheit der harzigen Bestandtheile beruht. Zu dem Zweck, ein Präparat darzustellen, welches alle wirksamen Bestandtheile der Rinde ohne die Bitterstoffe enthält, stellte Gilpin folgendes zu Fluidextracten, Sirupen, Tincturen u. s. w. verwendete Pulver zusammen: *Cort. Cascarae Sagradae pulv.* 500, *Rad. Liquiritiae pulv.* 110, *Magnesiae ustae* 10, *Caryophyllor. pulv.* 5. Das Gemisch wird mit Wasser zu einer Masse geknetet, die bei 180° getrocknet und gepulvert wird. Der Zusatz der aromatischen Substanzen dient zur Verbesserung des Geschmacks der aus dem Pulver hergestellten Präparate, welche frei von Bitterkeit sind und doch den vollen Wirkungswerth besitzen.

Ueber *Rhamnus saccharatus* von de Vrij s. Galenische Präparate (Extracta).

#### Rosaceae.

*Acaena*. Unter dem Namen *Cepa caballo* (= Pferdestock) werden nach C. Hartwich<sup>2)</sup> in Chile mehrere Drogen gehandelt, z. B. *Carlina acaulis* und *Acaena splendens*. Die *Acaena*-Arten sind im aussertropischen Südamerika und längs der Anden bis Mexiko sehr reichlich verbreitete krautige oder strauchartige Pflanzen, etwa vom Habitus unserer *Sanguisorba* oder *Dryas*. Ausser A.

1) Durch Apoth. Ztg. 1896, 199.

2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 1896, No. 25.

splendens finden in Chile noch *A. argentea* und *A. pinnatifida* arzneiliche Anwendung, und zwar werden die mit den Blätresten noch versehenen Wurzeln in den Handel gebracht. Die Wurzel ist bis 3 cm dick, unregelmässig gebogen und gedreht und in Folge der Drehung oft auf weite Entfernungen hin zerklüftet. Mit blossen Auge lässt das hellgelblichbraune Holz keine Structur erkennen, mit der Lupe ist es undeutlich radial gestreift und zeigt dann auch Gefässe. Die Rinde ist bis 2 mm dick, aussen und im Querschnitt dunkelrothbraun. Aussen ist sie unregelmässig flach, längsrunzelig und zeigt hier und da Querrisse. Die Aehnlichkeit mit Ratanha ist keine geringe, im Aeusseren würden sich die verschiedenen Sorten dieser Droge wohl eigentlich nur durch die ein wenig lebhaftere Farbe unterscheiden. Natürlich ergiebt der Bau weitere erhebliche Unterschiede. Ebenso ist der Gerbstoffgehalt viel niedriger. Die Wurzelrinde von *Cepa caballo*, als der gerbstoffreichste Theil, enthielt 5,6, die Blätter 2,85 %. Darin unterscheidet sie sich auch, wie Hartwich ausdrücklich hervorhebt, von der 1886 von Holmes beschriebenen Guayaquil-Ratanha.

*Hagenia abyssinica*. Ueber das Vorkommen von Koso in Usambara berichtet A. Engler<sup>1)</sup>. Von den nur 3 m hohen Bäumchen hängen die blass graugrünen, etwas röthlich angehauchten Blüthenstände wie Lämmerschwänze in grosser Anzahl herab. Die Entdeckung dieses Bäumchens im deutschen Kolonialgebiet ist pflanzengeographisch wie praktisch wichtig.

Eine Erklärung, warum Verletzungen durch die Dornen von *Prunus spinosa* L. leicht Panaritien erzeugen, liefert Reverdin<sup>2)</sup>. Er beobachtete, wie ein Buntspecht, nachdem er sich satt gefressen hatte, seine weitere Jagdbeute, unter Anderem einen grossen Maikäfer, auf die Dornen einer Schwarzdornhecke aufspiesste und sich so eine kleine Speisekammer anlegte. In einer derartigen Verunreinigung der Dornen mit organischer Substanz sucht Reverdin die Ursache der „Giftigkeit“ des Schwarzdorns.

*Prunus Virginiana*. A. R. L. Dohme und H. Engelhardt<sup>3)</sup> suchten festzustellen, ob Beziehungen zwischen dem Cyanwasserstoffsäuregehalte junger und alter Rinde der Pflanze beständen, resp. welcher Rindenart der grösste Gehalt an wirksamer Substanz zukäme. Stevens (s. Jahresber. 1895, 154) hatte nämlich gefunden, dass alte, dicke und braune Rinde einen höheren Blausäuregehalt aufwies als junge, grüne Rinde, während frühere Untersuchungen der Verff. das Gegentheil ergeben hatten. Zu den Bestimmungen der Cyanwasserstoffsäure in den Destillaten bedienten sich die Verff. ausschliesslich der Titirmethode, welche sich in vergleichenden Versuchen mit der gewichtsanalytischen Methode als die bessere von beiden erwiesen hatte. Es enthielt: braune, dicke Rinde verschiedener Herkunft 0,0636 bis 0,1736 % HCN; junge, grüne Rinde enthielt dagegen 0,115 bis 0,22 %.

1) Notizbl. bot. Gart. Berlin 1896, No. 5. 2) Durch Pharm. Centralh. 1896, 774. 3) Pharm. Review Vol. 14, Jan. 1896.



Diese Befunde bestätigen somit die schon früher ausgesprochene Ansicht der Verff., dass die grüne die wirksamere, die braune die weniger wirksame der beiden Rinden sei, und stehen den Resultaten von Stevens und Judy nach wie vor entgegen. Von besonderem Interesse war die Untersuchung von Wurzel-, Stamm- und Zweigrinde einer und derselben Pflanze. In der Wurzelrinde fanden sich 0,3423 %, in der Stammrinde 0,1736 bis 0,1760 %, in der Zweigrinde 0,1150 resp. 0,1170 % HCN (ein bezüglich der Frage über Bildung, Wanderung und Speicherung der Stoffe im Pflanzenkörper bemerkenswerthes Resultat). Ihre Abhandlung schliessen Verff. mit dem berechtigten Wunsche, es möchte in der U. S. A. Pharmakopoe in Anbetracht des wechselnden Gehaltes der Rinde an wirksamer Substanz ein bestimmter Normalgehalt der Droge an HCN vorgeschrieben werden.

B. B. Stevens<sup>1)</sup> theilt in einer Studie über den Gegenstand die von Judy und von Dohme benutzten Methoden zur *Werthbestimmung der Rinde von Pr. Virginiana* mit. Erstere macerirt 10 g der Rinde in 100 cc Wasser und destillirt nach 24 Stunden über freiem Feuer in decinormale Kalilauge, worauf er die alkalische Kaliumcyanidlösung mit  $\frac{1}{10}$  N. Silbernitrat titirt. Dohme destillirt mit Wasserdämpfen, fängt das Destillat in schwacher Kalilauge auf, giebt 0,1 g Natriumchlorid hinzu und titirt mit Silbernitrat. — Versuche des Verfassers ergaben, dass der Zusatz des Chlornatriums ohne Belang ist. — Nach einer dritten Methode werden 10 g Rinde 24 Stunden in einer 800 cc fassenden Flasche mit 100 cc Wasser macerirt und darauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wird in einem Gemisch von 100 cc  $\frac{1}{10}$  N. Silbernitratlösung und 20 cc Wasser aufgefangen; die Vorlage steht mit einer zweiten in Verbindung, welche 10 cc Silbernitrat enthält zur Bindung etwa übergegangener Cyanwasserstoffsäure. Das nicht verbrauchte Silber wird mit Volhardscher Lösung bestimmt. Verf. fand, dass die erste und die dritte Methode im Allgemeinen übereinstimmende Resultate ergaben. Aus den mitgetheilten Untersuchungsergebnissen geht hervor, dass die junge Rinde reicher an Glykosid ist als die alte, sowie, dass die Rinde von verschiedenen Stellen des Baumes von ungleichem Glykosidgehalte ist; am reichsten daran ist die Wurzelrinde, dann folgt die Zweigrinde, endlich die Stammrinde.

#### Rubiaceae.

*Basanacantha spinosa* var. *ferox*. Schum. ist ein Baum mit wohlriechenden Blüthen und essbaren Beerenfrüchten. Die Blätter enthalten nach Th. Peckolt<sup>2)</sup> Wachs, fettes Oel, Basanacanthinsäure, Weichharz,  $\alpha$ -Harzsäure, Extractivstoff, Spuren von Gallussäure, Mannit (1,936), Bitterstoff, Gerbstoff, organische Säuren, besonders Weinsäure,  $\beta$ -Harzsäure,  $\gamma$ -Harzsäure, Schleim, Wasser

1) Pharm. Era 1896, No. 12.

2) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1896, No. 7.

und Asche. Die Basanacanthinsäure (0,021 %) ist geruchlos, löslich in Chloroform, Aether, Alkohol und Wasser. Mit Eisenchlorid giebt sie rothgelbe Färbung; die ammoniakalische Lösung lässt nach dem Verdunsten Krystalle zurück. — Die aussen bräunliche, im Durchschnitt weissgelbliche, 4 mm dicke, geruchlose Rinde besitzt einen schwach vanilleähnlichen Geruch und etwas süsslichen Geschmack. Sie enthält Mannit (1,123), Basanacanthinsäure, Harze, Bitterstoff, Cinnarin, Extractivstoffe etc., ausserdem eine Saponinreactionen zeigende Substanz (0,048 %).

*Cinchona.* Eine Uebersicht über die *neueren Methoden zur Prüfung der Chinarinden* giebt Lyman F. Kebler<sup>1)</sup>. Die einzelnen derzeit in Anwendung kommenden Methoden classificirt er wie folgt: Die gepulverte Rinde oder die aus dieser dargestellten Präparate werden mit Aether und Salmiakgeist, oder mit einer Mischung von Chloroform oder Aether in Verbindung mit Alkohol und Salmiakgeist macerirt. Unter den hier in Betracht kommenden älteren Methoden nimmt die von Prollius eine hervorragende Stelle ein. Sie war grundlegend für die neueren Verfahrungsweisen. Indem der Verfasser eine Uebersicht über die nach den einzelnen Methoden von Prollius, Lyons, Haubensack, Keller erzielten Resultate giebt, kommt er zum Schlusse, dass das Chloroformätherv Verfahren das zweckdienlichste sei, zumal man die Alkaloide in nahezu reinweissem Zustand erhält.

Eine Preisarbeit von H. Eschenburg<sup>2)</sup> über die *Bestimmung des Alkaloidgehalts in der Chinarinde* führte zu folgenden Ergebnissen:

Nach:		Auf 100 berechnet wurden erhalten v. Gesamt- gehalt:
Hager . . . . .	3,811 %	82 %
Hager (modif.) . . . . .	3,867 "	83 "
Schacht . . . . .	4,780 "	103 "
Flückiger . . . . .	3,475 "	75 "
Squibb . . . . .	4,999 "	86 "
Hielbig . . . . .	4,640 "	100 "
Deutsches Arzneibuch . . . . .	3,350 "	72 "
Ph. Helvetic. . . . .	4,200 "	90 "
Ph. Austriac. (= H. Meyer) . . . . .	4,350 "	93 "
Ein 7 <sup>o</sup> / <sub>10</sub> ig. Rindenpulver ergab:		
D. A. B. . . . .	6,723 %	(96 %)
Ph. Helvet. . . . .	6,660 "	(94 ")

Vergleicht man die einzelnen Methoden selbst, so findet man

1) American. Journ. of Pharmacy 1896, Vol. 68, 79–84.

2) Apoth. Ztg. 1896, 147.

zunächst, dass nach der Hager'schen eine Flüssigkeit resultirt, die sehr schwer filtrirt; durch Zusatz von Bleiacetat zu der Abkochung wurde hieran nichts geändert. Auch erfordert das Ausfällen des überschüssigen Bleies und das Verjagen des  $H_2S$ , wie auch das Auswaschen der Pikrinatse sehr viel Zeit. Schon C. Hielbig wies nach, dass die Pikrinatse des Fünfchinabasen-Gemisches in 2480 Theilen Wasser löslich sind, dass also beim Auswaschen der erste Fehler entsteht. Ferner zeigte er, dass das Verhältniss eines Chinaalkaloïdgemisches nicht stets = 0,42475 : 1 ist, dass bei Cinchonin haltigen Rinden ein Fehler eingeführt wird, der keiner Correctur unterworfen werden könne. Nach neueren Untersuchungen werden durch Bleiacetat ebenfalls Alkaloïde ausgefällt. — Schacht's Methode liefert ein sehr gutes Resultat und rein weisse Alkaloïde, doch ist erstens das Arbeiten mit Amylalkohol höchst unangenehm, und zweitens ist viel Zeit erforderlich. — Flückiger's Verfahren mag ein genaueres Resultat ergeben, wenn man genügende Zeit extrahirt; es sind hierzu aber wenigstens 24 Stunden erforderlich. Die erhaltenen Alkaloïde sehen ziemlich rein aus, doch entsteht beim Auswaschen derselben ein nicht unwesentlicher Fehler. Bremer nimmt statt Aetzkalk Aetzbaryt und will damit vorzügliche Resultate erzielt haben. — Die Methode von Squibb liefert allerdings auch ein vorzügliches Resultat, doch ist die Anwendung des Amylalkohols hier besonders unangenehm auffallend. Die scharfe Trennung der wässerigen Flüssigkeit vom Alkohol ist zeitraubend, noch mehr aber ist das beim Ausschütteln mit Chloroform entstehende emulsionsartige Gemisch schwer zu trennen und entstehen leicht Verluste, wenn man nicht sehr exact arbeitet. — Nach H. Meyer's vereinfachter Methode werden, wie derselbe nachgewiesen, sämmtliche Alkaloïde der Rinde entzogen, doch sind dieselben stark gefärbt, also nicht rein, ferner entstehen nicht unbedeutende Verluste; sowohl in den Waschwässern, wie im abgeschiedenen Gips, wie auch in dem bei der Destillation des Alkohols sich abscheidenden Chinowachs sind nicht unwesentliche Mengen Alkaloïde enthalten. Hielbig berücksichtigt zwar alle diese Fehlerquellen, doch wird die Methode dadurch so umständlich, dass sie ca. 5–6 Tage erfordert. Will man ganz reine Alkaloïde erhalten, so muss man (s. Original) wie nach Flückiger verfahren und kommt dann zu einem genauen Resultat, wie Versuche von A. Meyer dargethan haben. — Bei den Analysen nach dem D.-A.-B. hat Verfasser nie die volle Ausbeute erhalten, auch waren die Alkaloïde stark gefärbt. — Ob nach dem Verfahren der Schweizer Pharmak. ein besseres Resultat wie nach dem des D. A. B. erhalten wird, lässt sich nur durch zahlreichere Versuche darthun, wie Verfasser sie angestellt, jedenfalls arbeitet man bedeutend schneller darnach, weil das Verdunsten des Aethers und die Präcipitation mit NaOH fortfallen. — Was die Untersuchung der Extracte und Tincturen anbetrifft, so findet sich nur in der Pharm. Helvet. eine Prüfung, welche den Gehalt an Alkaloïd in Extr. Cinchonae spir. vorschreibt. Sechs Bestimmungen

ergaben jedoch ziemlich von einander abweichende Resultate. — Alles zusammengefasst ergibt sich, dass zur Zeit noch kein Verfahren bekannt ist, nach welchem mit geringem Zeitaufwand und ohne besondere Uebung gute Resultate zu erzielen sind. Sobald wir im Stande sind, ohne besondere Schwierigkeiten ein reines Alkaloidgemisch aus der Chinarinde abzuscheiden, ist es leicht, dieselbe dann sicher titrimetrisch zu bestimmen. Nach folgender Methode erhält man sehr einfach rein weisse Alkaloide, doch konnte Verfasser nur ca. 65% vom Gesamtgehalt erhalten, vielleicht ist jedoch das Verfahren zu vervollkommen. Ein nach Flückiger hergestelltes Gemenge aus Chinapulver und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird eine Stunde mit Solvent-Oel (Petroleum) gekocht, letzteres abfiltrirt, der Rückstand bei ca.  $40^\circ$  mit der dreifachen Menge Aether behandelt, dieser abfiltrirt und mit ebensoviel Aether nachgespült. Die vereinigten Filtrate werden im lauen Wasserbad vom Aether befreit, das Solvent-Oel darauf im Scheidetrichter mit schwefelsäurehaltigem Wasser dreimal ausgeschüttelt. Dampf man dann die saure Lösung auf ca. 20 cc ein, fällt die Alkaloide mit  $\text{NaOH}$  resp.  $\text{NaHCO}_3$  aus, so kann man der Mischung die rein weissen Alkaloide leicht durch Chloroform entziehen und sie nach dem Verdunsten der letzteren in einem tarirten Kölbchen leicht wägen.

Ueber die von C. C. Keller (s. Jahresber. 1895, 155) bekannt gegebene *Methode der Chinarindenprüfung* äussern sich Caesar u. Loretz<sup>1)</sup> zustimmend. Als einzigen verbesserungsfähigen Punkt des Keller'schen Verfahrens geben dieselben an, „dass ein dreimaliges Ausschütteln mit 1%iger Salzsäure und ein dreimaliges Ausschütteln mit Aetherchloroform nicht in jedem Falle genügt, die Alkaloide in das andere Medium überzuführen. Die 1%ig. Salzsäure war nach Uebersättigung mit Ammoniak nach dreimaligem Ausschütteln mit Chloroformäther noch alkaloidhaltig und bedurfte diese Manipulation einer öfteren Wiederholung, bis keine Alkaloidreaction mehr eintrat.“

Zur *Darstellung von chinasaurem Kalk und Chinasäure* macerirt man nach Angabe von J. E. De Vrij<sup>2)</sup> Chinarindenpulver mit einer genügenden Menge kalten Wassers, dampft im Vacuum bis zur Sirupsconsistenz ein und setzt dann unter Umrühren 95%ig. Alkohol hinzu, bis eine Trübung nicht mehr entsteht. Der erhaltene, durch Chinarothe röthlich gefärbte, zähe Niederschlag ist, wie De Vrij vermuthet, das Kalksalz einer zur Zeit noch nicht näher studirten Verbindung von Chinasäure und Chinagerbsäure. Wird das Sediment mit Alkohol gewaschen und getrocknet, so erscheint es weiss und löst sich in Wasser bis zu 75% mit saurer Reaction; reiner chinasaurer Kalk, welcher nur bis zu 10% in Wasser löslich ist, giebt eine neutrale Lösung. Das durch Maceriren gewonnene Kalksalz muss

1) Geschäftsber. 1896, Sept.

2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1896, 70.

daher eine andere Zusammensetzung haben, eine von Pelletier und Caventou bereits früher festgestellte Thatsache. Behufs Gewinnung von Chinasäure wird der oben beschriebene Niederschlag mit einem geringen Ueberschuss von Kalkmilch gekocht, dann, ohne zu filtriren, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen; die Chinagerbsäure hat sich beim Abdunstungsprocesse mit Aetzkalk in Chinarothe umgewandelt, welches nebst unzersetztem Kalke auf dem Filter zurückbleibt, während chinasaurer Kalk hingegen in Lösung geht. Diesen zerlegt man mit verdünnter Schwefelsäure, und kann aus dem abgedampften Filtrate die Chinasäure schliesslich mit Alkohol extrahirt werden.

Das *Ernten der Chinarinde durch Kratzen und Schaben* wird von P. van Leersum<sup>1)</sup> sehr getadelt. Er bespricht die verschiedenen Methoden der Ernte, so das „auf Stumpf Kappen“, wobei die Wurzeln absterben und ein grosser Verlust an Alkaloiden eintritt. Auch das theilweise Fortnehmen der Rinde ist nicht rathsam, denn wenn auch die „erneuerte“ *Succirubra* einen höheren Chiningehalt bei einem niedrigen Cinchoningehalte besitzt, als die alte, so kommt sie doch vorzugsweise nur in pharmaceutischen Gebrauch; der Handelswerth des erneuerten Bastes ist viel geringer als der des ursprünglichen, welcher Nachtheil durch den höheren Chiningehalt nicht aufgewogen wird. Dasselbe trifft in etwas geringerem Maasse bei *Cinchona Pahudiana*, *C. Josephiana*, *C. Hasskarliana*, *C. Micrantha*, *C. Lancifolia* etc. ein; auch hier ist die Erneuerung der Rinde nicht lohnend. Bei *C. Ledgeriana* tritt sogar Verminderung des Chiningehalts ein. Das Abkratzen und Schaben der Rinde hält van Leersum für eine Art von Raubbau, dabei ist hier die erneuerte Rinde noch ärmer als die ursprüngliche an Chinin. Dieses Verfahren ist für die Bäume nur nachtheilig, da sie in ihrem Wachsthum beeinträchtigt werden und hinterher vielfach absterben. Es kann nur dann zu entschuldigen sein, wenn plötzlich grosse Lieferungen verlangt werden, oder, wenn der Pflanze aus Noth gezwungen ist, die Zukunft für die Gegenwart aufs Spiel zu setzen. Verf. ist durchaus nicht für Einführung von Kunstmitteln, empfiehlt vielmehr einfach die Ernte durch Ausholzen.

Der Bericht über die *Chinaplantagen auf Java* während des dritten Quartals 1895 enthält als Beilage eine Tabelle über den Chiningehalt erneuerter Rinden. Es geht daraus hervor, dass der Chiningehalt selbst nach längeren Jahren meist nicht so hoch ist wie in der primären Rinde. Von Bäumen, von denen 1891 die erste Rinde geerntet wurde, die 8–11 % Chinin enthielten, war bis 1895 noch bei keinem der Gehalt auf  $\frac{3}{4}$  des Betrages gestiegen; der höchste Betrag war 7,13 (gegen 10,71). Selbst nach 12jähriger Dauer war nur bei 30 % eine Erhöhung eingetreten, bei 70 % war der Chiningehalt noch immer 1–2 % niedriger<sup>2)</sup>.

1) Niederl. Tijdschr. voor. Pharm. 1896, Juli.

2) Ebenda VIII, 48.

Der von George King<sup>1)</sup> erstattete Bericht über die *Cinchonapflanzungen in Vorderindien* nennt als Zahl der im Jahre 1895/96 aufgerodeten Bäume 453 000, einschliesslich 65 000 *Cinchona succirubra*, die zur Bereitung des in Indien gebräuchlichen Chinaalkaloidgemenges *Cinchona febrifuga* dienten. Der aus *Cinchona hybrida* und *C. Ledgeriana* bestehende Rest diente zur Darstellung von Chinin. Die Gesamtzahl lebender Cinchonen in den Regierungsplantagen war am Ende des Jahres 3 807 701. Die gesammelte Rinde betrug 467 190 Pfd., nämlich 53 380 Pfd. rothe und 413 810 Pfd. gelbe Rinde, das aus letzterer producirt Chinin 10287 Pfd.

Von der Westküste Südamerikas kam vor einiger Zeit eine Rinde in den Handel, welche Chinin enthalten sollte, deren Identität aber nicht festgestellt werden konnte. Einige Anhaltspunkte wiesen indessen mit Sicherheit darauf hin, dass eine Rubiaceen-Rinde vorlag. Eine gewisse Aehnlichkeit mit diesen Angaben besitzt eine Rinde, welche schon 1853 von Valparaiso unter dem Namen peruvianische Rinde in den Handel kam und von Guibourt u. A. beschrieben wurde. Nach den damaligen Ermittlungen wurde als Stammpflanze *Antirrhoea aristata* De C. (*Stenostomum acutatum* DC.) angesehen. Ein Vergleich der jetzigen Droge mit jener von 1853, welche noch vorhanden ist, hat eine grosse Anzahl übereinstimmender Merkmale ergeben, so dass dieselbe wahrscheinlich auch von einer *Antirrhoea* abstammt<sup>2)</sup>.

*Genipa americana* L. ist ein im ganzen tropischen Südamerika heimischer Baum. Die reife, ca. 385 g schwere Frucht mit dünner Schale und saftigem Fleische enthält nach Th. Peckolt<sup>3)</sup> in Fruchtfleisch und Pulpe: Wasser 80,606 bezw. 85,137, Eiweissstoffe 0,282 bezw. 0,860, Harzsäure, hellbraune 0,266 bezw. —, freie Säure 1,015 bezw. 1,270, Stärkemehl 0,247 bezw. —, Glykose 5,443 bezw. 6,428, Pektinstoffe, Schleim, Aepfelsäure etc. 8,412 bezw. 5,400, Asche 1,122 bezw. 0,850 %. Die frischen Samen enthalten 4,558 % mild schmeckendes Oel. Die Pulpe dient als Genussmittel, die unreifen Früchte werden als Farbstoff benutzt. — Die Blätter enthalten Mannit, welches ihnen durch heissen Alkohol entzogen wurde. Das eingedampfte Extract wurde mit heissem Wasser behandelt, die Lösung durch Filtriren vom Harze getrennt, die Flüssigkeit mit neutralem Bleiacetat versetzt, so lange noch eine Trübung bemerkbar war, und das vom Präcipitate getrennte Filtrat auf gleiche Weise mit 3-basischem Bleiacetat behandelt. Das farblose Filtrat wurde dann durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur dünnen Sirupconsistenz eingedampft. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Ausbeute 0,54 bis 0,612 % der frischen Blätter. Das krystallinische Product, „Genipapin“ genannt, erwies sich bei der Untersuchung durch W. Kwasnik als identisch

1) Durch Pharm. Ztg. 1896, 834.

2) Chem. and Drugg. 1896,

No. 820. 19.

3) Ztschr. des allg. österr. Apoth.-Vereins. 34. Jahrg.

1896, No. 6.

mit Mannit. Die Blätter enthalten ausserdem noch einen Bitterstoff, eine kautschukartige Substanz (0,266 %), Fettsäure, fettes Oel, Weichharz, ein indifferentes Harz, Zucker und Gerbstoff. — Die Rinde, als Mittel gegen Scabies wie als Wundheilmittel geschätzt, enthält Wachs,  $\alpha$ -Harzsäure, Genipin,  $\beta$ -Harzsäure,  $\gamma$ -Harzsäure, Mannit (0,680 %), Bitterstoff,  $\delta$ -Harzsäure, Gerbsäure, Extractivstoff etc. Im Extracte des Petrolätherauszuges sind geringe Mengen von Krystallen vorhanden, die Alkaloidreactionen geben.

*Coffea arabica*. Ueber das *Fruchtfleisch der Kaffee Frucht resp. dessen Verwendung zur Spiritusbereitung* berichtet R. Fitze<sup>1)</sup>. Es sollte festgestellt werden, ob das frische Fruchtfleisch der Kaffeebohne sich an Ort und Stelle zur Verarbeitung auf Spiritus eignen würde. Die Untersuchung ergab folgende procentuelle Zusammensetzung:

	Roh-product	Trocken-substanz
Wasser	3,64	0,0
Protein	6,56	6,81
Asche	7,80	8,10
Phosphorsäure	0,28	0,29
Rohfaser	15,00	15,27
Fett	2,86	2,45
Stickstofffreie Extractstoffe	64,64	67,07
enthaltend in 96%igem Alkohol		
lösliche Stoffe	5,78	6,00
Kohlenhydrate (Dextrose)	16,42	17,04

Mit Hefe angesetzt, verlor mit kaltem Wasser hergestelltes Extract bei 29° im Brutschrank nichts an Gewicht, mit heissem Wasser hergestelltes Extract enthielt mit Hefe angestellt nach 4tägigem Aufenthalt im Brutschrank 0,09 % Alkohol. Zur Spiritusgewinnung ist das Fruchtfleisch somit nicht verwendbar. Aus dem grünen, frischen Fruchtfleisch wird ein Extract als Conservierungsmittel der Kaffeebohnen hergestellt.

Die *desodorisirende Kraft des gerösteten Kaffees* ist nach Beobachtungen von Oscar van Schoor<sup>2)</sup> so erheblich, dass man durch Zusatz von 0,2 g eines Kaffeepulvers von gutem Aroma den Geruch von 1 g Jodoform vollkommen verdecken kann. Allerdings ist es Bedingung, einen guten, aromatischen Kaffee zu verwenden; bei geringeren Sorten ist mehr des Kaffeepulvers nöthig. Schoor dehnte nun die Versuche auch auf andere starkriechende Objecte aus und fand, dass beispielsweise Kreosot, Guajakol, Moschus, Salol, Baldrianextract, Biebergeiltinctur und Benzoesäuretinctur durch Zusatz von Kaffeepulver vollständig geruchlos gemacht werden können. Der Geruch von Thymol, Menthol, Kampher, Lupulus, Safran, Chloral, Asa foetida, Benzoe und Aloe wird durch Kaffeepulver bedeutend abgeschwächt. Auf Naphthalin, Leberthran, Eucalyptol und ätherische Oele lässt sich das Verfahren

1) Biedermann's Centralbl. XXV, 1896, Heft 9.

2) Annales de Pharmacie (Louvain) 1896, No. 3.

nicht anwenden, da von dem Mittel hier so viel angewandt werden muss, dass das Gemisch nicht mehr practicabel ist.

Ueber den *Hochland-Kaffee von Sierra Leone*, *Coffea stenophylla* findet sich in den Kew. Bull.<sup>1)</sup> eine von einer Tafel mit der Abbildung der Pflanze begleitete Abhandlung. Die Pflanze ist eine der beiden in Westafrika heimischen Arten, welche dazu berufen scheinen, einen Ersatz des arabischen Kaffees zu bilden. Durch Bentham wurde sie als eine Varietät von *Coffea arabica* betrachtet. Sie bildet einen immergrünen Strauch oder bis 20 Fuss hohen Baum, dessen jüngste Schösslinge rosenroth sind. Die Blätter sind 4—6 Zoll lang und halb so breit, oben hellgrün und glänzend, unten blasser. Die 6—10 paarigen Nerven besitzen am Grunde je eine die Oberseite des Blattes perforirende Drüse. Blüten gross; weiss. Frucht kugelig, von halbzölligem Durchmesser. Same halbkugelig mit schmaler centraler Furche. Nach Elliot wird der Kaffee seit Jahren in grösserem Maassstabe cultivirt, als der Liberia-Kaffee. Er giebt ebensoviel Ausbeute als letzterer, doch bringt er die ersten Früchte später. Im Geschmack soll er dem Liberia-Kaffee überlegen sein. Es gelangten bereits kleine Posten in den Handel, die als „bester Mocca“ hoch bewerthet wurden. Die Pflanze ist nach den westindischen Inseln übergeführt worden, wo sich eine emporblühende Cultur zu entwickeln scheint.

*Psychotria Ipecacuanha*. Erwiesenermaassen ist die *Brasilianische und Colombo-Ipecacuanha* in ihrer Wirkung nicht übereinstimmend, trotzdem sie beide von *Cephaelis Ipecacuanha* stammen und mithin officinell sind. Um den Werth der beiden Sorten zu ermitteln, machten Paul und Cownley<sup>2)</sup> eine Reihe von Bestimmungen des Emetins und Cephaelins in beiden Sorten. Ca. 50 g der gepulverten Wurzel wurden mit Kalk gemischt, angefeuchtet und mit Amylalkohol percolirt. Aus dem Percolat wurden die Alkaloide durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure extrahirt. Die saure Lösung wurde darauf mit Ammoniak im Ueberschuss gemischt, mit Aether ausgeschüttelt, welcher sowohl das Emetin wie das Cephaelin löst, aber eine geringe Menge einer dritten, in der alkalischen Flüssigkeit unlöslichen Base hinterlässt. Nach Trennung der ätherischen Lösung und Abdampfen des Aethers wird der Rückstand mit  $\frac{1}{2}$  norm. HCl titrirt. 1 cc  $\frac{1}{2}$  norm. HCl = 0,124 Emetin und 0,117 Cephaelin. Zur Trennung der beiden Basen benutzt man ihre Löslichkeitsverhältnisse in Aether und kaustischen Alkalien. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlange im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, die abgeschiedene ätherische Lösung säuert man an und behandelt sie später mit Natriumhydrat. Dieses Verfahren setzt man so lange fort, bis alles Cephaelin entfernt ist, was sich daran erkennen lässt, dass auf Zusatz von Ammoniumchlorid kein Nieder-

1) Bull. Royal Gardens, Kew 1896, No. 119.

2) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1348.



schlag entsteht. Man dampft alsdann die ätherische Lösung ein und bestimmt das Emetin durch Titration. Das Cephaelin wird aus der alkalischen Lösung durch Salmiak gefällt, mit Aether ausgeschüttelt und nach Abdampfen des Aethers ebenfalls titriert. Die alkalische, von den beiden Alkaloiden befreite Flüssigkeit enthält noch geringe Mengen eines dritten, in Aether schwer, in Chloroform leichter löslichen Alkaloids, welches der Flüssigkeit durch Schütteln mit letzterem Lösungsmittel entzogen werden kann. Die Verfasser ermittelten auf diese Weise folgendes:

	Brasil.		Columb.
	Wurzel	Stengel	
Emetin	1,45	1,18	0,89
Cephaelin	0,52	0,59	1,25
Dritte Base	0,04	0,08	0,06
	2,01	1,60	2,20
oder auf Procente umgerechnet			
Emetin	72,14	65,6	40,5
Cephaelin	25,87	32,8	56,8
Dritte Base	1,99	1,6	2,7

Man sieht hieraus, wie sehr die beiden Handelssorten hinsichtlich des Gehalts an den einzelnen Alkaloiden von einander abweichen; da nun Cephaelin und Emetin in ihren physiologischen Wirkungen sich durchaus nicht gleichmässig verhalten, ist die verschiedenartige Wirkung von *Ipecacuanha* verschiedener Provenienz leicht erklärlich.

Zur *Bestimmung des Emetins in Ipecacuanha* beschreibt A. Mendini<sup>1)</sup> folgendes Verfahren: 10 g der zu untersuchenden gepulverten Wurzel werden mit ammoniakhaltigem Chloroform im Soxhlet'schen Apparat erschöpft, bis jede Reaction mit Mayer's Reagens aufhört. Es sind, wenn der Apparat richtig functionirt, dazu etwa 30 Stunden nöthig. Die Chloroformflüssigkeit wird abfiltrirt und der nicht trockne Rückstand mit 10 cc mit Salzsäure angesäuertem Wasser behandelt, mit Hülfe eines Aspirators (da das Filtriren sonst äusserst schwer von Statten geht) filtrirt und mit wenigen Tropfen Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wird mit Ammoniak ausgefällt, der entstandene Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten, tarirten Filter gesammelt, mit 4 bis 5 cc Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Auf diese Art fand Mendini 2,11, Kokmayer in derselben Probe nach der Methode der Pharmacopoea Italiana 2,27 %. Der geringe Unterschied erklärt sich durch die nicht gänzliche Unlöslichkeit des Emetins in Wasser oder durch kleine, kaum zu vermeidende Fehler bei der Arbeit.

Es ist bekannt, dass die brechenenerregende Wirkung der *Ipecacuanha* durch das Emetin bedingt wird und der Anwendung der Droge bei Dysenterie oft hinderlich ist. In England hat man demzufolge seit kurzer Zeit *emetinfreie Ipecacuanhacurzel* ein-

1) Bolletino chimico-pharm. 1895, 590.

geführt, über deren Darstellung die Rev. pharm. de Flandres<sup>1)</sup> nähere Mittheilungen enthält. Man behandelt danach die fein pulverisirte Wurzel mit einem Gemisch von Chloroform und Ammoniak so lange, bis kein Alkaloid mehr in Lösung geht. Durch verdünnte Schwefelsäure entzieht man dem Chloroform das Emetin, entfernt dann die überschüssige Säure aus dem Chloroform und giesst letzteres wieder auf das vorher extrahirte Pulver. Unter fortwährendem Rühren wird dann das Chloroform auf dem Wasserbade abgedampft und es bleibt ein feines, vollständig emetinfreies Ipecacuanhapulver zurück, welches gegen Dysenterie in Dosen von 1—1,25 g pro die angewendet wird.

## Rutaceae.

*Barosma.* Die *Buccoblätter* sind von M. Bjalobrzski<sup>2)</sup> im Hinblick auf einige Ungenauigkeiten und Lücken der Litteraturangaben auf das Glykosid und das ätherische Oel untersucht worden. In Arbeit wurden genommen: Folia Bucco rotunda, von *Barosma betulina* und Folia Bucco longa, von *B. serratifolia* herührend. Beide Sorten wurden mit Petroleumäther extrahirt, welcher ausser dem Chlorophyll und dem Harz auch das ätherische Oel aufnahm. Von diesem enthielten Fol. B. longa 0,84 % und Fol. B. rotunda 1,33 %. Das ätherische Oel wurde durch Fractionirung des sauren Petroleumätherauszuges bei 14 mm Vacuum bis zu 130° und nachherige Wasserdampfdestillation gewonnen. Die harzige Substanz begann im Vacuum erst über 190° (4 %) zu sieden und zeigte eine bräunlichgrüne Farbe, aromatischen Geruch und bitteren Geschmack. Die mit Petroleumäther extrahirten Blätter lieferten nach dem Ansäuern bei weiterer Extraction mit kaltem Alkohol 3 % eines bräunlichgrünen, bitteren, in Benzol und Petroleumäther unlöslichen Harzes. Der alkoholische Auszug aus *B. serratifol.* gab mit Natriumcarbonat eine Ausscheidung von Diosmin. Schliesslich wurden die Blätter noch mit 80—85 % igem heissen Alkohol behandelt, wodurch ein sauer reagirendes, grünes Extract gewonnen wurde, welches mit Natriumcarbonat einen Niederschlag von Diosmin-Natrium, Calciumcarbonat und Mangan-carbonat gab. Hieraus wurde das reine Diosmin durch 80 bis 85 % igen Alkohol gewonnen und durch Auswaschen mit  $\frac{1}{2}$  % iger Essigsäure und Wasser und nachheriges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. *Barosma betulina* ergab auf diese Weise 0,02 % und *B. serratifol.* 0,045 % Diosmin. Man kann das Alkaloid auch durch Erwärmen der Blätter mit Alkohol, welchem 0,2 % Essigsäure zugesetzt wurden, direct gewinnen. Das reine Diosmin krystallisirte in mikroskopischen Nadeln, ist farb-, geruch- und geschmacklos, weder in schwachen Säuren, noch in anderen Lösungsmitteln als heissem Alkohol löslich. Schmelzpunkt ca. 244°. Mit 3 % iger Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre auf 130°

1) durch Pharm. Ztg. 1896, 196.

2) Pharm. Zeitschr. für Russl. XXXV 1896, 353.

erhitzt, spaltet sich Diosmin (wie schon Spica angiebt) in eine krystallinische Substanz, welche in Alkohol löslich ist und in eine wasserlösliche Substanz, die Fehling'sche Lösung reducirt. Das ätherische Oel ist gelblich, von kampher- und pfefferminzartigem Geruch und bitterem, aromatischem Geschmack. Es siedet zwischen 178 und 235°. Durch Eisenchlorid wird es grün gefärbt; es erstarrt beim Gefrieren vollständig, bei schneller Abkühlung scheidet es sich in einen flüssigen und einen festen Theil. Der flüssige Theil wurde behufs Trennung des Stearoptens durch Silberoxyd oxydirt, das oxydirte Stearopten wurde an Natrium gebunden und erwies sich so als das Natriumsalz der Diosphenolsäure. Die aus dem Natriumsalze der Diosphenolsäure durch Salzsäure abgeschiedene Säure erwies sich als die von Shimoyama durch Oxydation des Diosphenols mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure und besass die Zusammensetzung  $C_6H_4COONaOH$ . Der flüssige Bestandtheil des ätherischen Oeles wurde auch durch fractionirte Destillation gewonnen. Das Diosphenol wie die einzelnen Fractionen wurden eingehend untersucht. Im Ganzen gab die Arbeit folgende Resultate: 1. Das ätherische Oel der Buccoblätter besteht aus 3 Stoffen. 2. Der krystallinische Theil des Diosphenolöles ist ein Aldehydphenol. 3. Der flüssige Antheil des ätherischen Oeles besteht aus 2 Körpern: aus einem dem Menthon isomeren Keton und einem Terpen vom Siedepuncte 175—176°. 4. Das Diosmin besitzt die von Spica angegebene empirische Formel und wird von verdünnter Schwefelsäure in ein Kohlenhydrat und eine noch nicht genügend charakterisirte Substanz vom Schmelzpunct 127° gespalten.

Im *Pharmaceutical Journal*<sup>1)</sup> wird auf eine durch ausserordentlichen Wohlgeruch ausgezeichnete Rutacee, *Boromia megastigma*, hingewiesen, die möglicherweise zur Darstellung von Parfüm sich qualificiren würde. Doch sind die aussen kastanienbraunen, innen gelben glockenförmigen Blumen der in Neusüdwaales heimischen Pflanze nur von sehr geringer Grösse.

*Pilocarpus*. Die *Jaborandiblätter* sind in neuerer Zeit wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Besonders ausführlich hat Holmes (s. nachstehendes Referat) vor Kurzem die Jaborandisorten des Handels besprochen und werthvolle Anhaltspuncte für die Beurtheilung der einzelnen Sorten geliefert. Die Paraguay-Jaborandi hatte ausserdem Elfstrand untersucht und die Unterschiede zwischen den Blättern dieser Art und denen der Pernambuccoblätter klargelegt.

A. Vogl<sup>2)</sup> knüpft nun an eine frühere Arbeit des englischen Pharmakognosten an, in welcher Holmes eine als „Ceara-Jaborandi“ bezeichnete, aus Brasilien stammende Sorte beschrieben hatte, welche er von *Pilocarpus trachylophus* Holmes ableitete. Diese Art, sowie *P. microphyllus* Stapf und *P. pennatifolius* Lemaire, welche Holmes als die Stammpflanze der Paraguay-Jaborandi an-

1) 1896, 244.

2) Zeitschr. d. allg. öster. Apoth.-Ver. 1896, No. 1.

sieht, sollen Substitute der echten *Pernambuccowaare*, von P. Jaborandi Holmes, liefern. Den Haupttheil der Vogl'schen Mittheilung bildet eine Beschreibung der *Ceara-Jaborandi*. Die Waare besteht aus wohl erhaltenen wie zerbrochenen Fiederblättchen neben einigen ganz gefiederten Blättern, reichlichen Blattstielen und Bruchstücken von oberflächlich braunen oder weisslichen Aestchen. Die Blätter sind unpaar gefiedert mit zwei Paaren von 5—8 cm langen, 1,2—2,6 cm breiten Blättchen. Die Form der letzteren ist vorwiegend elliptisch; daneben kommen verkehrt-eiförmig-längliche und eiförmig-längliche vor. Der Grund ist abgerundet, schief, mit kurzem, dickem Stielchen, die Spitze abgerundet, ziemlich tief ausgeschnitten. Die Blättchen sind sonst ganzrandig, am Rande stark umgerollt, an der flachgewölbten Oberseite etwas glänzend braun- oder olivengrün, an der etwas concaven Unterseite matt gelbgrün und mehr oder weniger filzig behaart; sie sind einnervig mit oberseits flachem oder etwas eingesunkenem, gegen die Spitze allmählich abnehmendem, unterseits stark vorspringendem und dicht behaartem Primärnerven und beiderseits mit unter fast rechtem Winkel abgehenden, deutlich vorspringenden Secundärnerven, welche ganz nahe am Blattrande zu grossen, flachen Schlingen anastomosiren. Die feineren Nerven bilden ein unregelmässiges, ziemlich grobmaschiges Netz in den von den Secundärnerven begrenzten Segmenten. Die Haare der Unterseite sind meist dickwandig, sehr spröde und brüchig. Seltener finden sich dünnwandige, schlauchförmige, mit einer Querwand versehene Haare oder sehr kleine Köpfchenhaare mit meist zweizelligem dünnwandigen Stiele und fast kugelförmigem cylindrischen Köpfchen. Die Secretbehälter liegen sowohl im Pallisaden-, wie im Schwammparenchym, beiderseits unmittelbar unter der Epidermis. Ihr Inhalt ist grösstentheils verharzt, röthlich- oder gelbbraun. Fast in sämmtlichen Zellen der oberen und der unteren Epidermis sind neben einzelnen gelben ölartigen Tropfen Sphärokrystalle enthalten, in mannigfachster Form und Anordnung. Vogl ist geneigt, sie als Hesperidin anzusprechen. Ausser den Sphärokrystallen sieht man in den Epidermiszellen auch raphidenähnliche Büschel von Krystallnadeln. — Als histologische Unterschiede zwischen den typischen officinellen Jaborandi-blättern von *Pilocarpus Jaborandi* Holmes und der *Ceara*-Sorte von *Pilocarpus trachylophus* Holmes ergaben sich hauptsächlich folgende: 1. Die auffallend schlanke Pallisadenschicht, welche  $\frac{1}{3}$  der Mesophyllhöhe einnimmt, während die gleiche Gewebslage in *Fol. Jaborandi* nur  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{5}$  der Mesophyllhöhe beträgt; 2. die gewölbt, fast papillös vorspringende Wand der Oberhautzellen der Unterseite; 3. die so gut wie in allen Oberhautzellen constant und reichlich vorkommenden Sphaerokörner und Krystallaggregate, wahrscheinlich von Hesperidin; und endlich, wenn man von der behaarten Form der officinellen *Folia Jaborandi* absieht, 4. die reichlich an der Unterseite auftretenden Haare.

Der erste Theil der Arbeit Vogl's, welcher sich auch mit der

Paraguay-Jaborandi beschäftigt, hat inzwischen eine Aeusserung von M. Elfstrand<sup>1)</sup> zur Folge gehabt, dessen frühere Arbeit über diesen Gegenstand (s. Jahresber. 1895, 170) Vogl entgangen war. Elfstrand ist auf Grund der von Malme und Lindmann in Paraguay gemachten Erfahrungen zu der Ansicht gelangt, dass die Paraguay-Jaborandi von *Pilocarpus Selloanus* Engl. abstamme, welche in Paraguay in reichlicher Menge vorkommt, während *P. pinnatifolius* dort bisher nicht gefunden ist. In seiner oben citirten Arbeit hat Elfstrand die Paraguay-Jaborandi ausführlich beschrieben und auch die Resultate gründlicher mikrochemischer Studien niedergelegt.

Ueber die *Jaborandiblätter des Handels* verbreitet sich auch E. M. Holmes<sup>2)</sup> in einer sehr ausführlichen, im Jahresber. 1895, 172 kurz erwähnten Arbeit, welche in Anbetracht der Wichtigkeit der Droge noch eine eingehendere Wiedergabe erforderlich macht. Die Bezeichnung Jaborandi erstreckt sich in verschiedenen Gegenden Südamerikas auf eine Anzahl von Pflanzen, die zu den Rutaceen und Piperaceen gehören und von den Eingeborenen ihrer speichel-erregenden und harntreibenden Eigenschaften halber benutzt werden.

I. *Pernambucco-Jaborandiblätter* wurden erst im Jahre 1874 durch Dr. Cotunho nach Paris gebracht und dort von Baillon als die Blätter der 22 Jahre früher beschriebenen *Pilocarpus pennatifolius*, einer Pflanze aus S. Paulo erkannt. Fernere, von verschiedenen Forschern angestellte vergleichende Untersuchungen ergaben, dass *P. pennatifolius* wohl in zwei verschiedenen Formen variire, die eine mit glatten, die andere mit haarigen Zweigen. Später untersuchte Holmes ein in dem Edinburgher botanischen Garten wachsendes Exemplar, das entschieden eine andere Species war, als das im Kewgarten gezüchtete Exemplar von *P. pennatifolius*. Die neu entdeckte Art unterschied sich von letzterer insbesondere durch ihre gelblich gefärbten, mit Roth durchzogenen Blüthen, während ihre Blätter mit den im Handel befindlichen übereinstimmten. Holmes beschrieb die neue Pflanze als *Pilocarpus Jaborandi*.

II. *Piper Jaborandi*. Die Blätter und Wurzeln einer aus Brasilien stammenden Piperart wurden 1875 in Europa importirt und wahrscheinlich von Domingo Parodi, der aus der Pflanze das alkaloidische Jaborandin isolirte, als *Piper Jaborandi* bezeichnet. Die Blätter dieser Piperspecies können indess nicht gut mit denen irgend einer *Pilocarpus*art verwechselt werden. Sie sind papierartig, dünn, an beiden Enden konisch und entbehren der grossen Oelzellen, die den Rutaceen eigenthümlich sind. Ausser diesen werden auch noch Blätter und Stengeltheile von *Piper reticulatum*, *Piper citrifolium*, *Piper nodulosum* und anderen als Verfälschungsmaterial für echte Jaborandiblätter in den Handel gebracht.

1) Apoth. Ztg. 1896, No. 10.

2) Pharm. Journ. Transact. 1895, Dez. 21. u. 28.

III. Paraguay-Jaborandi. Die Blätter von *Pernambucco-Jaborandi* waren noch nicht lange im Handel, als eine mächtige Zufuhr von Jaborandiblättern aus Rio Janeiro, vielleicht auch aus Buenos-Aires den Londoner Markt belebte. Bald aber entdeckte man, dass diese Waare viel weniger Alkaloid enthielt, als die *Pernambucco*-Droge. Auch sind die einzelnen Fiederblätter der ersteren dünner und verzüngen sich nach der Basis hin, so dass die Mitte ihren breitesten Theil ausmacht. Diese Blätter nannte Holmes Paraguay-Waare. Diese letztere ist indess keine gleichmässige. Die betreffenden Unterschiede machen sich durch mehr oder weniger starkes Hervortreten der Blattnerven und durch den Verlauf der Blattfläche nach der Basis hin geltend. Wahrscheinlich stammen die Blätter von zwei oder sogar mehreren Species.

IV. Maranhão oder Small Jaborandi wurde zuerst 1893 von F. Wardleworth beschrieben. Die Blätter unterscheiden sich von denen aller anderen *Pilocarpus*species und erinnern in Gestalt und Grösse an die von *Pistacia lentiscus*, von welcher letzteren sie aber wieder durch ihre grossen Oelbehälter differiren. Stapf nannte diese Art *Pilocarpus microphyllus*. Die Blätter enthalten nach Conroy ein dem *Pilocarpin* identisches Alkaloid.

V. Ceara Jaborandi (*Pilocarpus trachylophus*). Diese seither unbekannte Waare wurde 1894 auf den Londoner Markt gebracht. Die Blätter kennzeichnen sich durch ihre dunkelbräunlich grüne Farbe der Oberfläche und die gelbe Färbung der Unterfläche, welche letztere mit kurzen gekrümmten Haaren bedeckt ist. Auch die Früchte unterscheiden sich von denen anderer Arten. Die Blätter sind viel schmaler, als die von *Pilocarpus pennatifolius* und liefern nach Paul und Cownley 0,02 % krystallinisches Nitrat. Es ist indess noch fraglich, ob das *Pilocarpin* mit diesem Alkaloid identisch.

VI. Aracati Jaborandi. Seither importirte man nur die Blätter gefiederter Species, neuerdings kam auch ein einfaches Blatt auf den Markt. Die Blätter gleichen in Form und Grösse denen von *Laurus nobilis* und sind wahrscheinlich mit denen von *Pilocarpus spicatus* verwandt. Sie unterscheiden sich von denen aller anderen Arten durch die festere Consistenz, ihre geringere Grösse, ihre weniger hervortretenden Adern und die längeren Fruchtsiele. Im Handel kommen sie mit den Blättern von *Pilocarpus microphyllus* und *Pilocarpus trachylophus* vermischt vor. Die Blätter enthalten wohl etwas Alkaloid, aber kein *Pilocarpin*. Die anderen Species dieser Gruppe, die ein den officinellen Jaborandiblättern ähnliches Blatt haben, sind *Pilocarpus pauciflorus*, *Pilocarpus subcoriaceus* und *Pilocarpus longiracemosus*. — Das zu dem Tribus der Zanthoxylen und der natürlichen Ordnung der Rutaceen gehörige Genus *Pilocarpus* ist verbreitet durch das tropische Amerika von Mexiko bis nach Paraguay und von San Paolo bis nach Neu Granada und Matto Grosso. Eine vollständige Kenntniss aller Arten geht uns noch so lange ab, als man ihre Früchte noch nicht völlig kennt.

Man unterscheidet bis jetzt folgende Arten:

A. einfache Blätter

Pilocarpus spicatus,	A. St. Hilaire, San Paolo
„ subcoriaceus,	Engl.
„ longiracemosus,	Engl. Bahia
„ pauciflorus,	A. St. Hilaire, San Paolo
„ latifolius,	A. St. Hilaire, franz. Guyana
„ guyanensis,	van Hall, Guyana
„ Humboldtii,	Spreng, Mexico
„ racemosus,	Wahl, Westindien
„ riedelianus,	Engl. Brasilien
„ giganteus,	Engl. Brasilien

B. zusammengesetzte Blätter

Pilocarpus goudotianus,	Tul., New-Granada
„ heterophyllus,	Grieseb., Cuba
„ trachylophus,	Holm., Neu-Brasilien
„ pennatifolius,	Lemaire, Brasilien
„ selloanus,	Engl., Brasilien
„ Jaborandi,	Holm., Nord-Brasilien
„ microphyllus,	Stapf, Brasilien
„ grandiflorus,	Engl., Brasilien
„ macrocarpus,	Engl., Brasilien.

Die activen Bestandtheile der Jaborandiblätter. Das Pilocarpin, dem die eigenthümlichen Wirkungen der Droge zuzuschreiben sind, wurde 1875 von Hardy und Gerrard unabhängig von einander entdeckt, ausserdem fanden sie ein flüchtiges Oel, ein saures Harz und Gerbstoffe. Pilocarpin  $C_{11}H_{16}N_2O_2$  ist in reinem Zustande eine klebrige helle, sirupartige Flüssigkeit, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nur wenig in kaltem Aether oder Chloroform löst. Seine Verbindungen mit Alkalihydroxyden werden durch  $CO_2$  zersetzt. Die Pilocarpinsalze sind mit Ausnahme des Acetates in Aether unlöslich. Der Nachweis, dass das Pilocarpin ein Substitutionsproduct des Pilocarpidins sei, wurde 1885 durch Merck erbracht, später gelang Hardy u. Calmels die synthetische Darstellung aus Pilocarpidin durch Einführung einer Methylgruppe. Das Pilocarpin ist rechtsdrehend, in Chloroformlösung um  $+127^\circ$ , in alkoholischer Lösung um  $+103$ , während das Nitrat in wässriger Lösung nur ein Drehungsvermögen von  $+76$ , das Hydrochlorat ein solches von  $+83^\circ$  hat. J. van de Moer fand, dass eine dem Sonnenlicht 6 Stunden lang ausgesetzte Lösung von salzsaurem Pilocarpin in Chlorwasser Cytisin enthält. In jüngster Zeit wurden die Beziehungen zwischen beiden Alkaloiden durch denselben Autor noch klarer gelegt. —

Jaborin. Hardy fand im Jahre 1875 ein zweites Alkaloid in der Mutterlauge des Pilocarpins, indess erst 1880 machten Harnack und Meyer nähere Angaben über dieses in manchen Handelssorten enthaltene Alkaloid, das hinsichtlich seiner physiologischen Wirkung dem Atropin gleicht. Man stellt es durch Erhitzen des Pilocarpins oder Eindampfen der sauren Lösungen dieses Alkaloides dar. Da die genannten Autoren das Jaborin nicht im Fluidextracte nachweisen konnten, glaubten sie, dass es sich beim Darstellungsprocess des Pilocarpins bilde. Das in Wasser

unlösliche Jaborin löst sich in Aether, Alkohol und in Jaborinsäurelösung. In reinem Zustande bildet es eine farblose amorphe, bald fest und brüchig werdende Masse. Sein Chloroplatinat ist löslicher, als das des Pilocarpins, vielleicht ist es ein Condensationsproduct des letzteren. Durch Kochen mit wässriger Kalilauge wird das Jaborin in Pilocarpidin übergeführt. Jaborinlösungen zeigen eine grünliche Fluorescenz. Schmiedeberg erachtete das Jaborin einem Alkaloid identisch, das er bei der Darstellung des Muscarins aus dem Fliegenschwamm mitgewann. — Pilocarpidin  $C_{10}H_{14}N_2O_2$ . Bei der Extraction des Pilocarpins erhielt Merck 1885 zwei neue Alkaloide, die er Pilocarpidin und Jaboridin nannte, da sie hinsichtlich ihrer physiologischen Wirksamkeit dem Pilocarpin und Jaborin glichen. Pilocarpidin wird gebildet, wenn wässrige Lösungen von Pilocarpin oder Lösungen seiner Salze an der Luft zum Sieden erhitzt werden, auch bildet es sich bei der Einwirkung von Salpetersäure oder Salzsäure auf Pilocarpin. Vom Pilocarpin unterscheidet es sich dadurch, dass seine wässrige Lösung mit Goldchlorid keinen Niederschlag giebt. Seine Zusammensetzung differirt von der des Nicotins  $C_{10}H_{14}N_2$  durch  $O_2$ , weshalb es als dehydroxylirtes Nicotin angesehen werden kann. Synthetisch wurde das Pilocarpidin aus  $\beta$ -Pyridin- $\alpha$ -Milchsäure dargestellt. — Jaboridin  $C_{10}H_{12}N_2O_3$  wird durch Oxydation des Pilocarpidins erhalten, ein Sauerstoffatom wird für zwei Atome Wasserstoff substituiert. In reinem Zustande bildet es eine sirupöse Flüssigkeit, sein Nitrat besteht aus feinen Prismen. — Jaborinsäure  $C_{10}H_{15}N_2O_5$ , ein Körper, der dem Jaborin im äusseren gleicht, sich aber von letzterem durch seine geringe Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Mit Alkalien bildet die Jaborinsäure gummiartige, durch  $CO_2$  nicht zersetzbare Salze. Heisse concentrirte Kalilauge oder kochende Salzsäure verwandelt die Jaborinsäure in Pilocarpidin und  $\beta$ -Pyridin- $\alpha$ -Milchsäure. Jabonin  $C_9H_9N_2$ . Nach Hardy und Calmels bildet sich diese Base, wenn Pilocarpidin oder eine Alkaliverbindung des Pilocarpins der Destillation unterworfen wird. Es ist das Alkaloid, das von Poehl, Harnack und Meyer für Coniin gehalten wurde.

Active Bestandtheile anderer Jaborandisorten. Nach Conroy enthalten die Blätter von *P. microphyllus* 0,76 und die Stiele 0,37 % eines Alkaloides, das die chemischen Eigenschaften des Pilocarpins besitzt. Paul und Cownley dagegen erhielten 0,84 % Nitrat, das aber aus zwei verschiedenen Alkaloiden zu bestehen schien, von denen das eine einen höheren Schmelzpunkt zeigte und weniger löslich war, als das andere. — Im Handel kommen die Blätter von *P. spicatus* mit denen von *P. trachylophus* und *P. microphyllus* vermischt vor und es erscheint deshalb die Angabe von Paul und Cownley, dass sie lediglich aus den Blättern von *P. spicatus* 0,10 % Pilocarpinnitrat gewannen, etwas zweifelhaft. — Nach dem Verfahren der brit. Pharmacopoe erhielten Paul und Cownley aus den Blättern von *P. trachylophus* 0,2 % krystallinisches Nitrat, nach dem Kalk- und Alkoholprocess



gewannen sie indess aus derselben Waare nur 0,12 %. Anscheinend ist also hier eine theilweise Zersetzung im Spiele. Man kann deshalb auch, da ja Pilocarpin unter ähnlichen Verhältnissen nicht zersetzt wird, an ein anderes Alkaloid denken. — Als relativer Procentgehalt für untenstehende Varietäten werden folgende Ziffern angegeben. Pernambuco (*Pilocarpus jaborandi*) 0,5—0,8 % Pilocarpinnitrat; Paraguay (*Piloc. pennatifolius*) 0,18—0,19—0,38 % Pilocarpinnitrat; Maranham (*Piloc. microphyllus*) 0,16—0,19—0,8 % Pilocarpinnitrat; Ceara (*Piloc. trachylophus*) 0,02 % eines neuen Alkaloides; Aracota (*Piloc. spicatus*?) ungewiss.

Den Alkaloidgehalt verschiedener *Jaborandi-Species* haben Paul und Cownley<sup>1)</sup> festgestellt. Die „Maranham“ genannte Sorte, von *Pilocarpus microphyllus*, lieferte 0,84 % eines Alkaloids, dessen Nitrat bei 160° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten Verff. 2 Fractionen des Nitrats, die eine schmolz bei 162,7, die andere bei 147,7°. „Aracati“-Jaborandi, von *Pilocarpus spicatus* ergab nur 0,16 % Alkaloid, dessen 2 Nitrats die Schmp. 151,5 resp. 130,5° besaßen, ausserdem ergaben die Alkaloiden noch ein amorphes Nitrat und ein in Wasser unlösliches Alkaloid, welches dem Jaborin von Harnack und Meyer entsprach. Die „Ceara“-Jaborandi, *Pilocarpus trachylophus* ergab 0,4 % Alkaloid, aber nur 0,02 % krystallisirbares Nitrat. Von *Pilocarpus jaborandi* erhielten Verff. 0,72 % Alkaloid mit 0,67 % Ausbeute an krystallisirbarem Nitrat vom Schmp. 161°, welches durch Alkohol in 2 Fractionen von den Schmelzpunkten 102,67° und 158,3° trennbar war. — Ein Muster von Jaborandi enthielt Blätter von *P. jaborandi* 12 %, *P. trachylophus* 38 %, Stiele 50 %; die Alkaloidausbeute war schlecht. — Die Frage, ob die Alkaloiden primär vorhandene oder durch Zersetzung des Pilocarpins secundär entstandene Producte sind, können Verff. nicht beantworten. Nach Harnack wie nach Merck enthalten die Jaborandiblätter Pilocarpin, Pilocarpidin, Jaborin und Jaboridin, während Hardy und Calmels das Pilocarpidin als ein Veränderungsproduct des Pilocarpins betrachten und die Existenz von Jaboridin bezweifeln. Um zu ermitteln, ob die Differenzen im Schmelzpunkte der durch RekrySTALLISATION enthaltenen Nitrats auf Veränderungen des Pilocarpins zurückzuführen sind, unterwarfen Verff. das Salz dem Einfluss der Hitze, wodurch bekanntlich Pilocarpin in Jaborin und Pilocarpidin umgewandelt wird. Käufliches, sog. reines Pilocarpinnitrat vom Schmp. 141,7° zeigte nach 14stündigem Erwärmen seiner wässrigen Lösung nur noch einen Schmp. von 133° und ergab beim Umkrystallisiren aus Alkohol 2 Fractionen; die eine, welche 80 % der angewendeten Menge betrug, war krystallinisch, vom Schmp. 138,2°, die andere war gummös und enthielt eine in Wasser unlösliche Base. Hier war also in der That eine theilweise Zersetzung eingetreten. Ein anderer Theil desselben Salzes wurde aus Alkohol in Fractionen umkrystallisirt, deren Schmelzpunkt sich von dem

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1358.

des Originals nicht wesentlich unterschied. Die Verff. hoffen diesen Fragen bald an reichlicherem Material näher treten zu können.

Neuerdings sind in den englischen Handel einige Ballen *falscher Jaborandiblätter* gelangt, die grosse Aehnlichkeit mit den Blättern von *Pilocarpus microphyllus* besitzen, in deren Gewebe aber die Oelzellen vollständig fehlen und welche dadurch und durch ihre netzförmige Nervenverzweigung, die durchscheinenden feinen Nerven, sowie dadurch, dass sie sich nicht am Grunde verschmälern und dass sie einen sehr kurzen, haarigen Blattstiel besitzen, charakteristische Unterschiede von den Maranham Jaborandiblättern zeigen. Die Oberseite ist glänzend, bräunlichgrün, nicht graugrün, wie bei *P. microphyllus*, der Mittelnerv ist an der Oberseite mit kleinen Haaren besetzt und die Seitennerven bilden mit den Mittelnerven einen spitzeren Winkel. Gewöhnlich finden sich kleine, runde oder eiförmige, etwa  $\frac{1}{3}$  Zoll lange Blättchen, die in der echten Maranham Jaborandi nicht vorhanden sind, zwischen den grossen. Nach der Untersuchung von Blüten- und Fruchtfragmenten, die zwischen der Droge aufgefunden wurden, scheint es sich um eine bisher unbeschriebene Art der Leguminosengattung *Swartzia* zu handeln, der Holmes<sup>1)</sup> den Namen *Swartzia decipiens* beizulegen vorschlägt. Sie steht am nächsten den von Benthams als *Swartzia pilulifera*, *Swartzia mollis* und *Sw. Matthewsii* beschriebenen Arten, die jedoch charakteristische Unterschiede haben. So sind bei *Sw. pilulifera* nur zwei Paar gegenständiger Fiederblättchen, ein sehr kurzer umgebogener Griffel und ein gestieltes Ovarium vorhanden, bei *Sw. mollis* finden sich stark behaarte Blättchen und ein glattes Ovarium und bei *Sw. Matthewsii* ist die Hülse halbmondförmig, der Fruchts蒂el nur 2—3 Linien lang und das Ovarium enthält nur 2—3 Eichen. Die neue Species charakterisirt sich dadurch, dass das Blatt aus vier paarigen und einem unpaaren Blättchen besteht, die stark netzförmige Nervation und eine ausgerandete Spitze besitzen und abwechselnd gestellt sind, dass das behaarte Ovarium zehn Ovula enthält, der schlanke Griffel so lang wie das Ovarium ist, dass die Narbe kopfförmig ist und die etwa 1 cm lange aufgeblasene Hülse auf einem dünnen,  $1\frac{1}{2}$  Zoll langen Fruchts蒂ele sitzt.

Einen der wesentlichen Bestandtheile der *Ruta graveolens*, das *Rutin*, hat Fr. Wischo<sup>2)</sup> zum Gegenstande sorgfältiger Untersuchungen gemacht. Bekanntlich wurde bisher das Rutin von einigen Autoren für identisch mit dem Quercitrin gehalten, während von anderer Seite diese Annahme bestritten wird. Nach Wischo entspricht das aus dem Rutin gewonnene Quercetin zwar in chemischer Beziehung ziemlich dem aus dem Quercitrin dargestellten Präparat, differirte aber doch in einigen physikalischen Eigenschaften, sodass es nicht als identisch, sondern als isomer

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1858, 2.

2) Pharm. Post 1896, No. 31.

mit dem aus Quercitrin gewonnenen Quercetin zu betrachten ist, und deshalb nimmt Wischo an, dass auch das Rutin nicht identisch, wohl aber isomer mit dem Quercitrin sei. Für beide Verbindungen empfiehlt er die Formel  $C_{36}H_{58}O_{20} \cdot 3 H_2O$ .

*Toddalia aculeata Pers.* Die Wurzel dieser in Indien, Ceylon, Südchina, dem Archipel und Mauritius vorkommenden Pflanze verwendet man anscheinend mit gutem Erfolg als Tonicum und Stimulans, besonders bei Dysenterie und Fiebern; die wirksamen Bestandtheile sind ausschliesslich in der bitterschmeckenden Rinde enthalten. Aus der Droge hat man ein ätherisches Oel, das nach Zimt und Melisse riecht, und ein Harz dargestellt, beide aus den Secretbehältern stammend, ferner anscheinend einen Bitterstoff; eine eingehende chemische Untersuchung dürfte nicht uninteressant sein. Die von Gehe u. Co.<sup>1)</sup> nach Mittheilungen von C. Hartwich beschriebene Droge besteht aus bis 20 cm langen Stücken, die bis 4 cm dick, oft stark abgeplattet sind. Das Holz ist schwach gelblich; die auch bei dicken Stücken nur 1,5 mm starke Rinde ist auf dem Querschnitt bräunlich, aussen lebhaft gelb, mit einem leicht abreibbaren Korke bedeckt. Das Holz lässt schmale Markstrahlen erkennen, die 1 bis 2 Zellenreihen breit sind. Die Zellen sind radial gestreckt, getüpfelt. Die Holzstrahlen enthalten viel Gefässe und stark verdickte Fasern; Holzparenchym sehr spärlich. Die Rinde lässt zu äusserst einen starken Kork aus unverdickten, ziemlich hohen Zellen erkennen. Die Mittelrinde zeigt Parenchym mit Einzelkrystallen, Secretzellen und Faserbündel. Die Innenrinde zeigt Markstrahlen, die 1 bis 3 Zellreihen breit sind. Die Zellen sind radial gestreckt; sie enthalten zuweilen Einzelkrystalle von Oxalat. Nach aussen verbreitern sich die Markstrahlen fächerförmig. Sie sind ausserordentlich hoch; auf Tangentialschnitten wurden solche gefunden, die 60 Zellen hoch waren. Die Fasern, die nicht stark verdickt sind, finden sich als wenig ausgeprägte tangentielle Bündel im Bast. Im Weichbast lassen sich tangentielle Gruppen wenig zusammengefallener Siebröhren erkennen, deren Siebplatten unbedeutend schief stehen. In den Baststrahlen sind ebenfalls viele Einzelkrystalle von Oxalat vorhanden, in ziemlich langen axialen Reihen von Zellen und die Faserbündel umklammernd, sowie mit gelbem, körnigem Inhalt. Moeller (Baumrinden, S. 327) beobachtete bei *Toddalia aculeata* in der Stammrinde das Auftreten unzweifelhaft lysigener Oelräume, wie dies bei den Rutaceen ja auch sonst die Norm ist. Demgegenüber bemerken Gehe u. Co., dass in der von ihnen untersuchten Droge die Oelräume durchweg den Eindruck einfacher, wenig erweiterter Zellen machten. Freilich lässt sich die Sache zweifellos nur entwicklungsgeschichtlich und an frischem Material feststellen.

1) Handelsber. 1896, Sept.

## Salvadoraceae.

*Salvadora oleoides* Dcne. Die strauchige Pflanze findet sich im Pendschab und in Afghanistan. Medicinische Verwendung finden deren Blätter, Rinde, Frucht und Oel. Gehe u. Co.<sup>1)</sup> sind Rinde und Früchte zugegangen und zwar von der Rinde diejenige der Wurzel. Sie wird nach mehreren Angaben in Indien als Vesicatorium benutzt. Sie soll einen kressenartigen Geruch und scharfen Geschmack haben. Von diesen Merkmalen ist an dem vorliegenden Muster nichts zu finden. Die Stücke sind geruchlos, der Geschmack ist schwach, aber deutlich salzig. Trotz wiederholten Kauens war keinerlei Schärfe zu bemerken. Trotzdem glauben Gehe u. Co., dass die vorliegende Rinde echt ist, da der Bau mit den Angaben von Dymock (*Pharmacographia Indica* II p. 382) und Moeller (*Baumrinden*, Seite 126), der die Stammrinde von *Salvadora Persica* Garcin. beschreibt, gut übereinstimmt. Es ist daher anzunehmen, dass die Bestandtheile, die die obigen Merkmale ausmachen, flüchtiger Natur sind und bei längerer Aufbewahrung verschwinden, wodurch allerdings der Heilwerth beeinträchtigt werden dürfte. Die trockene Rinde enthält etwas Alkaloid; der Gehalt daran wurde zu 0,109 % gefunden. Gerbstoff fehlt. Dymock will die Wirkung der frischen Rinde einem Gehalte an Trimethylamin zuschreiben. Die Rinde ist nach C. Hartwich etwa 1 mm dick, aussen graugelb mit weichem Kork. Bei jungen Stücken ist der Kork schmal; die Zellen sind durchweg dünnwandig. Aeltere Stücke zeigen ausgiebige Borkebildung, die bis in den Bast reicht. Die Mittelrinde besteht aus Parenchym, in dem einige Zellen Stärke führen. Die Markstrahlen sind im Bast bis zu 4 Zellreihen breit, nach aussen sich verbreiternd, die Zellen wenig radial gestreckt. Die Baststrahlen bestehen in jüngeren Rinden ausschliesslich aus Weichbast mit sehr vereinzelten, stark verdickten, sehr porösen, axial gestreckten Steinzellen, die in älteren Rinden reichlicher, aber nie in zusammenhängenden Gruppen auftreten. Siebröhren konnte er so wenig wie Moeller auffinden. Die Früchte sollen diuretisch wirken und werden besonders gegen Steinbeschwerden angewendet; ein Oel, das sie enthalten, dient gegen Rheumatismen und nach Entbindungen (offenbar wohl äusserlich). Der Gehalt der Früchte an Oel beträgt 27,77 %. Es ist von graugelber Farbe, angenehm mildem Geschmack, bei gewöhnlicher Temperatur fest, bei 38 ° schmelzend. Der Alkaloidgehalt der Früchte ist bedeutender wie der der Wurzelrinde; er beträgt 0,58 %. Leider war die erhaltene Menge in beiden Fällen so gering, dass es nicht möglich war, weitere Versuche damit anzustellen. Die gewöhnlichen Reagentien auf Alkaloide (Mineralsäuren allein und in Verbindung mit Eisenchlorid, Brom, Kalilauge etc.) geben keine bemerkenswerthen Erscheinungen. Die Früchte sind 6—7 mm lang, 4 mm dick, gelbbraun bis gelb, glatt oder runzelig; an der Basis befindet sich der

---

1) Handelsber. 1896, Sept.

bis 2 mm lange Fruchtsiel und Reste des Kelches. Die Fruchtschale ist papierartig dünn und spröde; sie umschliesst einen endospermlosen Samen mit dicken Cotyledonen, die die Radicula einschliessen.

Das Pericarp der einsamigen Steinfrüchte besteht aus einer kleinzelligen Epidermis und aus dünnwandigem, von einem Gefässbündelnetz durchzogenem Parenchym. Die Epidermis des Samens ist aus radial gestreckten, nach aussen dickwandigen Zellen gebildet; in die Radialwände sind Krystalle aus pectinartigen Stoffen eingelagert. Die grossen Kotyledonen sind sehr ölreich, aber frei von Stärke. Endosperm fehlt<sup>1)</sup>.

#### Sapindaceae.

Einen aus Java stammenden Pflanzensamen von *Nephelium lappaceum* untersuchte Baczewski<sup>2)</sup>. Der Samen enthielt Wasser 5,87, Fett 35,07, Eiweiss 8,89, Rohfaser 6,90, Stärke 25,63, Zucker 1,25, in Aether lösliches Nichtfett 3 %, Aschegehalt 1,95 %. Das Fett beginnt bei 42° zu schmelzen, bei 46° ist das Schmelzen beendet. Das spec. Gewicht beträgt 0,923 bei 18°. Das Fett besteht hauptsächlich aus Oelsäure- und Arachinsäureglycerid. Daneben ist in sehr geringer Menge Stearinsäureglycerid vorhanden.

*Sapindus trifoliatu*s L. Ein indischer Sapindaceenbaum mit drupösen Theilfrüchten, die getrocknet stark runzelig sind. Unter dem Fruchtfleisch liegt ein pergamentartiges Putamen. Samen kugelig von ca. 10 mm Durchmesser, mit steinharter, schwarzer, glatter Schale, die zwei divergirende Furchen besitzt. Das Exocarp der Früchte ist vollkommen mit Saponin gefüllt, welches in Alkohol unlöslich ist und mit conc. Schwefelsäure eine gelbe, später dunklere bis rothbraune, schliesslich bläulich violette Färbung annimmt. Die innerste pergamentartige Schicht der Fruchtknotenwandung wird, abgesehen von reihenweise angeordneten krystallführenden Zellen, von langgestreckten mechanischen Zellen gebildet, die unverholzte Wandungen besitzen. Die Samenschale wird von säulenförmigen Zellen begrenzt. Der Embryo besitzt reichlich Oel, ausserdem Proteinkörner mit Globoiden. Die Früchte werden in Indien als Ersatz für Seife benutzt und daher als „Soapnuts“ bezeichnet. Sie enthalten 4,5 % Saponin; die Kotyledonen enthalten 30 % Fett. Die Früchte werden auch als Wurm-mittel benutzt<sup>3)</sup>.

#### Sapotaceae.

Gegenwärtig sucht französisches Capital aus der Spärlichkeit des Kautschuks durch Ausnutzung der *Balata*, die schon seit längeren Jahren in geringem Umfange verwendet wird, Profit herauszuschlagen. Dieses Product wird in Cayenne von *Mimusops*

1) Chem. Ztg. 1896, No. 49 u. f.

2) Monatsh. f. Chem. 1896, 16. 866.

3) Chem. Ztg. 1896, No. 49 u. f.

*balata*, einem oft die Höhe von 30 m erreichenden Baume geliefert, der aber leider bisher zur Gewinnung dieses Products in ausgedehntem Maasse nicht zu verwenden ist, weil er andere Verdienste besitzt, die dieser Production entgegenstehen. Er liefert ein Holz von ausserordentlich schöner Farbe, das für Kunsttischlerarbeiten sich vorzüglich eignet und besonders deshalb sehr gesucht ist, weil es von Insecten nicht angegriffen wird. Infolge davon sind ganze Wälder in südamerikanischen Staaten gefällt worden. Der Baum findet sich nicht bloss in Cayenne, sondern auch in Britisch- und Holländisch-Guyana, in grosser Menge auch in Venezuela und dem nördlichen Theile von Südamerika überhaupt. Die Thorheit, die Balatabäume zu fällen und aus ihnen die Balata möglichst zu extrahiren, indem man in Entfernungen von 1 Fuss Kreisschnitte um den Stamm macht und Behälter zum Auffangen des Saftes darunter setzt oder indem man den Baum abschält und das Product aus der Rinde durch Pressen gewinnt, ist bisher leider in Holländisch-Guyana und Venezuela constant begangen worden. Auch in Cayenne haben es die Franzosen anfangs nicht besser gemacht und dadurch Bäume zerstört, die bei regelmässiger zweckmässiger Abzapfung grosse Mengen Balata hätten liefern können. Neuerdings ist in der französischen Colonie das in Britisch-Guyana übliche Verfahren des Abzapfens ohne Fällung der Bäume regierungsgeseitig obligatorisch gemacht. Die englische Methode besteht darin, dass man horizontale Einschnitte halbwegs um den Baum macht und diese durch einen senkrechten Canal verbindet, um die Flüssigkeit in den Behälter fliessen zu lassen. Eine noch bessere Methode soll darin bestehen, dass man rechteckige Stücke Rinde ausschneidet und den Saft durch Pressen extrahirt. Abwechselnd müssen derartige Rindenrechtecke an dem Baume belassen werden, die man dann nach Heilung der entblössten Parthie excidiren kann. Um die Lebensfähigkeit der Bäume zu sichern, wird nur  $\frac{1}{6}$  des Umfanges alle 5 Jahre zur Extraction benutzt. Ein einziger Baum kann jährlich 1 kg liefern, ohne dass er davon irgendwie leidet. Das gewöhnlich für die Coagulation angewandte Verfahren besteht darin, dass man den Saft in grosse, etwa 4 Zoll tiefe Schalen giesst und die sich oben bildende Kruste rasch entfernt und dies wiederholt, bis der ganze Saft fest geworden ist. Die Krusten werden dann an Schnüren zum Trocknen aufgehängt.

#### Scrophulariaceae.

*Digitalis*. Ueber eine sonderbare Verfälschung von *Folia Digitalis* berichtete Maisch<sup>1)</sup>. Derselbe behauptet, dass in europäischen importirten *Folia Digitalis* Blätter von *Solanum tuberosum* und *S. nigrum*, die getrocknet den Fingerhutblättern ähneln, sich befunden hätten. Wohl zeigen die anatomischen Merkmale, besonders die sehr verschieden gestalteten Stomata so-

1) Bull. of Pharm. 1896, 68.

fort die Verfälschung, jedoch ist die folgende Farbreaction viel einfacher. Die suspendirten Blätter werden ausgesucht, mit möglichst wenig Wasser erhitzt und einige Tropfen des Infusums auf zwei Porzellanplatten gebracht. Wenn Eisenchlorid einerseits eine grüne Färbung erzeugt, kann Solanum nicht vorliegen, und wenn andererseits Kalilauge die Farbe des Infusums auf der anderen Platte in Goldgelb umwandelt, ist die Echtheit der Digitalis völlig bewiesen. Färbt Eisenchlorid blau, so liegt eine betrügerische oder zufällige Beimengung von Solanum vor, die weiter durch mikroskopische Untersuchung bestätigt werden kann. (Es ist dabei zu bemerken, dass das Deutsche Arzneibuch ebenfalls eine Farbreaction als Kriterium giebt, nach der das Infusum mit Eisenchlorid aber nur dunkler gefärbt werden soll.)

Ueber *Digitalis* und deren Präparate veröffentlicht L. Buttin<sup>1)</sup> eine zusammenfassende Studie. Er beschäftigt sich zunächst mit geschichtlichen Rückblicken bis zum Jahre 1874, wo Schmiedeberg die vier folgenden Principien isolirte: Krystallinisches Digitoxin, Digitalin, Digitalein und Digitonin und ausserdem einen Zucker, das Inosit. Regnault sprach später die Meinung aus, dass die mit dem Namen „Digitalin“ bezeichneten Substanzen keine einheitlich zusammengesetzten und wirkenden Körper seien. Verf. bespricht sodann die bekannten Eigenschaften des Digitalins und beklagt den Umstand, dass die Natur dieses Körpers noch immer nicht aufgeklärt sei. Es werden sodann die bekannten Verschiedenheiten im Alkaloidgehalt der Pflanze und die Vorsichtsmaassregeln beim Einsammeln, Trocknen und Aufbewahren besprochen, woran sich eine Maximaldosentabelle der Digitalispräparate der 4 schweizerischen Pharmakopöen schliesst. Zur Besprechung der einzelnen Arzneiformen übergehend, hält Verf. die jetzigen den früheren für überlegen, besonders dem Infusum. Ein aus 1 g Digitalis bereiteter Aufguss hinterliess 0,3 g Rückstand, 1 g Fluidextract dagegen 0,45 g; durch diese Zahlen wird allein schon die Ueberlegenheit des Fluidextracts der trockenen Droge gegenüber erwiesen. Ausser dieser Vereinigung sämmtlicher wirksamer Bestandtheile hat das Fluidextract aber noch den Vortheil der genauen Dosirbarkeit und einer grossen Haltbarkeit, aus welchen Gründen Verf. der Arzneiform des Fluidextracts vor allen anderen den Vorzug giebt und zur allgemeinen Einführung in den Arzneischatz dringend empfiehlt.

Ueber die Sphärokrystalle von *Scrophularia nodosa* L. und einige verwandte Körper berichtete E. Vogl<sup>2)</sup>. In allen grünen Theilen der *S. nodosa* finden sich Sphärokrystalle (an Gestalt zusammengesetzten Stärkekörnern ähnlich), deren Natur noch nicht bekannt ist. In mancher Hinsicht scheinen sie mit den aus Hesperidin bestehenden Sphärokrystallen der Buccoblätter, Coniumblätter und Blätter anderer Umbelliferen übereinzustimmen. In

1) Schweiz. Wochenschr. für Chemie u. Pharm. 1896, No. 49.

2) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1837, 101.

transversen und Oberflächenschnitten grüner Blätter sind die Krystalle beim Einlegen der Schnitte in Wasser, Alkohol, Glycerin, Chloralhydrat u. s. w. sofort sichtbar. Bei stärkerer Vergrößerung lassen die gelblich gefärbten Körper concentrische Ringe und radiale Streifen erkennen. Sie sind unlöslich in Wasser, Glycerin, Chloralhydrat, Alkohol, Essigsäure und Salzsäure, löslich dagegen in Kalilauge und Ammoniak. Diese Körper kommen nicht allein in den Blättern, sondern auch in der Epidermis und im Rindenparenchym des Stammes und dem Gewebe des Kelches und der Karpelle vor, entgegen der Ansicht von Zimmermann, nach welcher diese Körper in der lebenden Pflanze nicht vorkommen sollten. In der Wurzel, dem Holz und Mark sind Sphärokorner nicht vorhanden. Aehnliche Körper finden sich auch in der Epidermis von *Pilocarpus trachylobus* Holmes, *P. Jaborandi* Holmes, in den Antherenhaaren von *Verbascum*, in den Haaren der Blumenblätter von *Viola tricolor* L. und in den Blättern von *Elaeagnus angustifolia* L. Auch in den Epidermiszellen der Blätter von *Lythrum salicaria* L. sind Sphärokrystalle vorhanden, welche bei Anwendung wasserentziehender Mittel (Alkohol, Glycerin) im Präparat sichtbar werden. Ob dieselben aus Hesperidin bestehen, bleibt noch zu beweisen. In den getrockneten Blättern von *Vicia Faba* und den frischen Blättern von *Calamintha acinosa* fand Verfasser ebenfalls Sphärokörper. — Schleimzellen, ähnlich denjenigen, aus welchen bei *Lythrum salicaria* die Sphärokrystalle entstanden, fanden sich bei *Reseda odorata*, *Viola silvestris*, *Viola hirta*, *Rhamnus frangula*, *Lavatera trimestris*, *Hibiscus trionum* u. s. w. u. s. w. Ferner sind Schleimzellen vorhanden in der Epidermis der Blätter verschiedener *Cytisus*-Arten, in dem Palissadengewebe der Blätter von *Onobrychis sativa* und in den Haaren von *Chrysanthemum leucanthemum*.

#### Solanaceae.

Ueber die Samenschalen der Solanaceen hat C. Hartwich<sup>1)</sup> umfassende Untersuchungen angestellt, die im Hinblick auf den Alkaloidreichthum der Samen von besonderem Interesse sind. Von den 6—10 Zellreihen des Integuments erfährt nur die Epidermis eine besondere Ausbildung, die übrigen, die „Nährschicht“ bildenden, sind stark zusammengepresst und häufig verholzt. Zur systematischen Eintheilung der Familie bietet die Samenschale trotz ihrer charakteristischen Verdickungen keine genügenden Anhaltspunkte. Die Verdickung erstreckt sich im Wesentlichen auf die Innenwand und die Seitenwände, besonders auf letztere, die im extremsten Falle bis zum Verschwinden des Lumen (*Lycium afrum*; *Solanum aculeatissimum*), im entgegengesetzten Falle fast gar nicht verdicken (*Sol. tuberosum*). Die Uebergänge bringt Hartwich in 2 Gruppen: 1. Im oberen Theile der Seitenwände bilden sich keine Tüpfel, der obere Theil der

1) Vierteljahresschr. der Naturforsch.-Ges. in Zürich, XLI, 1896.



Seitenwand verdickt sich also nicht oder nur sehr wenig (Phys. Alkekengi; Sol. dubium; S. hastifolium Hochst.; Nicandra physaloides; Sol. tomatillo; Nicot. rustica; Mandragora vernalis; Sol. acutangulum; Browallia demissa; Himeranthus magellanicus; Physalis somnifera; Withania coagulans). — 2. Im oberen Theile der Seitenwände bilden sich Tüpfel (Sol. paniculatum; Sol. Dulcamara; S. stramonifolium; S. melongena; S. valdiviense; S. adoëense; S. nigrum; S. plebejum; Datura Stramonium; D. alba; D. ferox; D. Tatula; D. Metel; Capsicum). — Auch die Innenwand nimmt an der Verdickung Theil; sie zeigt bisweilen Auftreibungen; solche Zellen (Capsicum) werden dann „Gekrösezellen“ genannt. — Die chemische Beschaffenheit der Wände ist eine mannigfaltige. Die Innen- resp. Seitenwand fand sich ganz verholzt bei Nicandra physaloides; Nicot. rustica; Sol. paniculatum; Lycium afrum; Sol. nigrum; S. stramonifolium; S. Valdiviense; S. adoëense; Capsicum; S. plebejum. Die Tüpfel bestehen aus Cellulose. Die innersten Partien dieser Zellen sind bisweilen nicht verholzt (Physalis Alkekengi; Datura alba; Sol. dubium; Sol. hastifolium). Nicht verholzt sind die Membranen bei Hyosc. niger; Bowallia demissa; Himeranthus magellanicus; Solanum bifurcum; S. acutangulum. Verholzte und nicht verholzte Partien nebeneinander finden sich in sehr auffallender Weise bei Mandragora vernalis; Physalis somnifera; Withania coagulans u. a. In vielen Fällen besteht die Aussenwand aus 3 Schichten: der Cuticula, einer mittleren Celluloseschicht und einer innersten verholzten Schicht; letztere benutzt Verf., um innerhalb der Gattung Capsicum verschiedene Formen zu unterscheiden. Die mittlere sogen. Celluloseschicht giebt in manchen Fällen übrigens mehr amyloid- als celluloseartige Reactionen. Die ganze Aussenwand ist culicularisirt oder verkorkt bei Lycium afrum und Datura Stramonium; bei letzterer Art verdickt sich die Aussenwand stark mit. Vom allgemeinen Typus entfernen sich die Samen von Solanum cupulatum und S. aculeatissimum, in Brasilien als den Hausthieren schädlich bekannt. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Ph. Molle<sup>1)</sup> macht Mittheilungen über *Localisation der Alkaloïde in den Solanaceen*. Nach den Arbeiten Ladenburgs und anderer finden sich bei den Solanaceen die Alkaloïde Atropin, Hyoscin, Hyoscyamin (auch Atropidin und Atropin  $\beta$  genannt); im Tabak das Nicotin und in Solanum tuberosum das Glykosid Solanin, aus dem man auch ein Alkaloïd Solanidin isolirt hat. Alle anderen früher unterschiedenen Körper sind nur Gemenge der hier aufgezählten.(?) Der Verfasser stellte sich zunächst die Aufgabe, die Vertheilung der Alkaloïde im Gewebe der Pflanze zu untersuchen. Man sieht bei einem Querschnitt durch den Stengel einer Solanacee die Reaction, welche die Anwesenheit der Verbindungen anzeigt, in drei concentrischen Kreisen

1) Mem. cour. de l'Acad. Belg.

eintreten. Der erste derselben ist der Ring der Epidermis. Verf. macht darauf aufmerksam, dass hier das Vorhandensein des Giftes jedenfalls mit den Schutzmaassregeln gegen Thierfrass zusammenhängt. Die beiden anderen Kreise umfassen die beiden Ringe des Phloëms. Bei den Solanaceen wird nämlich das Holz nicht nur aussen von Siebröhren und Bast umgeben, sondern auch vom Marke her; sie haben markständiges Phloëm. Aehnlich ist die Localisation im Blatte und in der Wurzel. Interessant ist das Verhalten der Körper während der Keimung. Im reifen Samen ist weder im Embryo noch im Endosperm eine Spur der giftigen Stoffe zu finden, nur in den schon abgestorbenen Zellen unterhalb der Samenschale lässt sich das Alkaloid noch nachweisen. Während der Keimung wird es aber nicht etwa von hier aus resorbiert, sondern es wird, wie sich durch Entfernung der oberflächlichen Schichten zeigen lässt, auf Kosten der aufgehäuften Reservestoffe neu gebildet. Die drei häufigsten zuerst genannten Körper, welche makrochemisch auf einfache Weise eine nur durch Schmelzpunct und Krystallisation unterschieden werden, lassen sich mikrochemisch überhaupt nicht trennen. Da bei allen vom Verf. untersuchten Arten die Localisation die gleiche war, so ist anzunehmen, dass die chemisch so nahe verwandten Körper physiologische Aequivalente sind. Bei der Untersuchung verschiedener Species wurde eine grosse Anzahl von Gattungen berücksichtigt. So gelang es, bei folgenden bisher daraufhin noch nicht untersuchten Arten die Anwesenheit der giftigen Stoffe festzustellen: Bei *Nicandra physaloides*, *Physalis Alkekengi*, *Brunfelsia americana* und namentlich bei den Zierpflanzen *Petunia violacea* und *Salpiglossis sinuata*.

Nach einer Mittheilung der Lancet hat Joseph Lauterer<sup>1)</sup> verschiedene australische Solaneen auf ihren Gehalt an pupillenerweiternden Alkaloiden untersucht. Hiernach sollen frische junge Blätter von *Duboisia myoporoides* Scopolamin, dagegen alte Blätter und Stiele Hyoscyamin enthalten. Am reichsten ist der Alkaloidgehalt der Blätter, wenn die Blüthen sich entwickeln, nämlich 0,3%; im Winter fällt er auf ein Zehntel davon. Trockne Blätter enthalten 0,97 % Alkaloid und sind also stärker als Belladonnablätter. Noch reicher ist *Duboisia Leichhardii* Ferd. von Müller, die aber nach Lauterer hauptsächlich amorphes Scopolamin enthalten soll. Diese Angabe steht indess in Widerspruch mit der an Material, das von F. v. Müller mitgetheilt wurde, von Jahns unternommenen Untersuchung. Danach enthält diese dritte interessante Duboisiaart nur Hyoscyamin, das nach Versuchen von Velhagen von vorzüglicher mydriatischer Action war. Richtig ist aber die Angabe über die Höhe des Alkaloidgehaltes, denn dieser betrug in einer ausgezeichnet getrockneten Probe über 2%, in einer weniger gut aussehenden 1,7%. Es würde danach die *Duboisia Leichhardii* ein vorzüg-

1) durch Pharm. Ztg. 1896, 258.

liches Material für die Darstellung von Hyoscyamin sein. In den Blättern tropischer Stechapfelarten, die in Queensland cultivirt wurden, *Datura* (Brugmansia) *arborea* und *D. Knightii*, fand Lauterer weniger Alkaloid, das zu  $\frac{2}{3}$  aus Hyoscyamin und zu  $\frac{1}{3}$  aus Atropin bestand.

Für die pharmaceutische Praxis wichtige Beobachtungen über den Alkaloidgehalt von *Atropa Belladonna* machte Al. Kremel<sup>1)</sup>. Als Untersuchungsmaterial diente ihm ein schön entwickeltes Exemplar der Tollkirsche, welches er im Monat Juli auf Kalkboden ausgegraben hatte. Die Pflanze trug zumeist unreife Früchte und gleichzeitig einige Blüthen. Untersucht wurden die einzelnen Pflanzentheile, und zwar in ganz frischem Zustande. Der Alkaloidgehalt derselben auf trockne Substanz berechnet war folgender: Wurzel 1,75, Stengel 0,616, Blätter 0,70, unreife Früchte 0,60 %. Der hier gefundene Alkaloidgehalt ist ein ausnehmend hoher und ist namentlich der hohe Alkaloidgehalt der Wurzel bemerkenswerth. Hervorzuheben ist ferner, dass in allen Pflanzentheilen durch Ausschütteln des sauren Auszuges mit Chloroform der Schillerstoff (Chrysatropasäure) nachzuweisen war, nur die Wurzel enthielt keinen Schillerstoff, was in anderen Fällen vom Verfasser nicht beobachtet wurde. Welche Veränderung der Alkaloidgehalt durch das Trocknen erfährt, wird dadurch ersichtlich, dass die oben angeführte Wurzel bei eingehendem Trocknen bei 100° dann nur noch einen Alkaloidgehalt von 0,95 % zeigte. Der Wassergehalt betrug 84 %, nach einem Jahre der Alkaloidgehalt dieser Wurzel nur noch 0,70 %. Dass übrigens dieses Zurückgehen im Alkaloidgehalte bei trockner Aufbewahrung seine Grenzen zu haben scheint, ergibt folgende Beobachtung: Eine gute einjährige Tollkirschenwurzel zeigt im Durchschnitte einen Alkaloidgehalt von 0,5—0,7 %, es zeigte jedoch auch eine vom Verfasser untersuchte, 8 Jahre aufbewahrte Wurzel einen Alkaloidgehalt von 0,60 % und ein mindestens 10 Jahre aufbewahrtes Wurzelpulver gleichfalls 0,60 % Alkaloide. Ebenso scheinen sorgfältig dargestellte Extracte bei richtiger Aufbewahrung nicht wesentlich mehr an ihrem Alkaloidgehalte einzubüssen. Ein aus einjähriger Wurzel nach der Ph. Austr. VI bereitetes Extract zeigte unmittelbar nach seiner Darstellung 2,60 % Alkaloide und nach dreijähriger Aufbewahrung noch 2,46 %. Um den Alkaloidgehalt der Tollkirsche in den verschiedenen Vegetationsperioden zu studiren, wurden von demselben Standorte, wo die Anfangs erwähnte Pflanze herstammte, im Anfang Juni, sowie im October Wurzeln gesammelt. Der Alkaloidgehalt der getrockneten Frühlingswurzel betrug 0,880, derjenige der Herbstwurzel 0,225 %. Die Frühlingswurzel gab 26,6 Extract mit 3,32 % Alkaloid, die Herbstwurzel gab 16,6 Extract mit 1,30 % Alkaloid.

Ueber *Belladonnawurzelpulver*, wie über die Beziehungen des Feinheitsgrades der Pflanzenpulver zu ihrem Gehalte an wirksamer

1) Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1896, No. 26.

Substanz machte H. Parker<sup>1)</sup> Mittheilungen. Es liegt auf der Hand, dass in Anbetracht der ungleichen Vertheilung der activen Stoffe im Pflanzkörper beim Absieben der Pulver die verschiedenen Feinheitsgrade bisweilen in ihrem Gehalt an wirksamen Stoffen abweichen müssen, was auf die aus dem Pulver hergestellten Präparate (Fluidextracte etc.) natürlich nicht ohne Einfluss ist. Um die Frage hinsichtlich der Belladonnawurzel aufzuklären, wurde ein Muster dieser Droge pulverisirt und mit Hülfe von Sieben von 60, 40 und 20 Maschen auf den Zoll in feines, mittleres und grobes Pulver getrennt. Das feine betrug 38 %, das mittlere 22 %, das grobe 40 % der Gesamtmenge. Die drei Pulversorten wurden getrennt untersucht. Es ergaben in Procenten:

	Feines Pulver	Mittleres Pulver	Grobes Pulver
Feuchtigkeit	7,8	7,7	7,9
Alkohol-Extract	6,05	7,23	7,55
Alkaloid (gewogen)	0,1976	0,2600	0,2616
Alkaloid (titrirt)	0,1984	0,2592	0,2632
Spec. Gew. der Tinctur 1 in 4	0,8278	0,8282	0,8280
Farbe der Tinctur	dunkel	hell	heller

Das feine Pulver giebt hiernach zwar eine dunklere Tinctur, aber eine geringere Ausbeute an Alkaloid.

*Datura alba* wird, wie F. Brown<sup>2)</sup> mittheilt, in China und Indien als beruhigendes Arzneimittel wie zu verbrecherischen Zwecken benutzt. Die Blüten besonders finden als Gift verschiedene Anwendung. Auch *Datura fastuosa* und *D. ferox* dienen in Indien denselben Zwecken. Zur Ermittlung der wirksamen Stoffe wurden die gepulverten Blätter zunächst mit 84%igem Alkohol, später mit verdünnter Salzsäure erschöpft. Die Lösungen wurden eingedampft und die trockenen Rückstände mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, worauf mit Ammon übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Die Chloroformlösung wurde verdunstet gelassen, der Rückstand nochmals wie vorher behandelt und schliesslich daraus im Vacuum eine krystallinische Verbindung erhalten, deren Goldsalz bei 198,1° schmolz und bei 100° im Vacuum nichts von seinem Gewicht verlor. Bei der Analyse erwies sich das Alkaloid als Hyoscin, welches in den getrockneten Blüten zu 0,485 % vorhanden war. Ausserdem ergaben die Blüten noch ein stark riechendes Harz in beträchtlicher Menge.

*Datura alba* Nees wird der schönen Blüten wegen vielfach, so in Südeuropa, cultivirt. Gehe u. Co.<sup>3)</sup> lagen die Blätter, die Wurzeln und die Samen vor. Den vielfach zerbrochenen Blättern sind einige unreife, rundliche, stachelige Früchte und Blüten von 16 cm Länge beigelegt. Die Blätter enthalten nach C. Hartwich Kalkoxalat in Drusen, die Wurzel dagegen Krystallsand, was bei unserer *D. Stramonium* ebenso der Fall ist. Die Samen sind

1) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1362.  
No. 1367.

2) Ebenda 1896,

3) Handelsber. 1896, Sept.; Chem. Ztg. 1896, No. 49.

grösser wie die unserer heimischen Art, gelbbraun, flach, etwa ohrförmig. Der Querschnitt zeigt, dass neben dem Rande meist ein paar erhabene Leisten verlaufen, in denen, wie am Rande, die Zellen der Epidermis der Samenschale emporgewölbt sind. Man verwendet besonders die Samen und Blätter als Medikament; sie wirken narkotisch, beruhigend, sogar einschläfernd. Peinemann bestimmte nach Keller's Methode den Gehalt an Alkaloid (auf Atropin berechnet) in den Samen zu 0,541 %, Wurzel 0,315 %, Blätter 0,410 %. *Datura alba* ist alkaloidreicher als unsere *D. Stramonium*. Das Alkaloid aus *D. alba* gab die bekannten Reactionen des Atropins; dagegen gab Schwefelsäure in der Kälte eine charakteristische Farbenreaction, die das Atropin u. s. w. nicht zeigt, insofern sich das Alkaloid im ersten Moment mit rother Farbe löst, die bald in Orange und Gelb überging. Vielleicht kommt die Färbung dem von Trommsdorff entdeckten, in-differenten Stramonin zu.

*Hyoscyamus muticus* besitzt nach Blomfield<sup>1)</sup> giftige Samen. Verfasser sah einen Eingeborenen zu Mex (Oase Charge, Lybische Wüste) die Samen eines sehr grossen Exemplars der Pflanze sammeln, welche zugleich reichlich purpurne Blüten und Früchte trug. Sickenberger bestätigte dem Verfasser die Verwendung der Samen zu verbrecherischen Zwecken; er hatte bereits eine Fülle von Familienvergiftungen durch die Samen erlebt. Auch *Hyoscyamus albus* ist in Mex heimisch und wird von den Eingeborenen medicinisch verwendet.

*Nicotiana Tabacum*. Nach vorliegenden Mittheilungen findet die *Tabakscultur* im südlichen Italien grössere Ausdehnung<sup>2)</sup>.

#### Sterculiaceae.

*Cola acuminata*. Ein Bericht des Consuls der Vereinigten Staaten hebt hervor, dass Klima und Boden von *Jamaica* der *Colapflanze* sehr zuträglich ist. Bisher wurde dieser Cultur wenig Beachtung geschenkt, aber neuerdings scheint sie doch mehr in Aufnahme zu kommen. Beiläufig wird in dem Bericht erwähnt, dass auf *Jamaica* ein erfrischendes Getränk (kein Alkohol haltiges) aus der Colafrucht bereitet wird, welches sich grosser Beliebtheit erfreut<sup>3)</sup>.

Ueber den *Anbau der Colapflanzen* finden sich Bemerkungen in einem Vortrage von Fred. B. Kilmer<sup>4)</sup>, die sich namentlich auf die Verhältnisse in Westindien beziehen, wo die *Cola* bis zu einer Seehöhe von 5000 Fuss fortkommt, aber die besten Resultate in der Seehöhe von 1000 Fuss giebt. Je grösser die Wärme und Feuchtigkeit und je fetter der Boden ist, um so besser gedeiht die *Cola*. Man bringt die Samen, die meist von

1) Bull. Royal Gardens, Kew. 1896, No. 115—116.

2) Durch Pharm. Ztg. 1896, 585.

3) Amer. Drugg. and Pharmac. Record. 1895, XXVII, 68.

4) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 97.

den Züchtern in mit Löchern versehenen Büchsen mit feuchter Erde bedeckt versandt werden, zuerst in Treibbeete und verpflanzt die jungen Colas, wenn sie 2—3 Fuss hoch sind. Sie bedürfen sehr der Beschattung, wozu sich besonders die Banane eignet. Die wilde Cola trägt im vierten oder fünften Jahre Früchte und giebt im neunten oder zehnten Jahre vollen Ertrag. Dieser kann in 120 Pfund trockner Cola auf jeden Baum oder 8000—10000 Pfund auf den Morgen bestehen, doch sind derartige Erträge in Westindien wegen des unsystematischen Anbaues nicht erreicht worden. Kilmer bestätigt die Angabe von Heckel, dass die weissen Colasamen mehr Colanin als die rothen enthalten, die übrigens keine besondere Varietät darstellen, sondern sich zusammen mit der weissen in ein und derselben Frucht finden.

*Neue Colanüsse* sind an den Londoner Markt gelangt, doch konnte ihre Abstammung nicht ermittelt werden. Möglicher Weise sind die Nüsse über St. Domingo gekommen. Sie sind grösser als die von *Sterculia acuminata* und mehr oder weniger gedreht nierenförmig. Die bekannten falschen Colas oder Verfälschungen von Colanüssen sind: Die männliche oder bittere Cola von *Garcinia Cola*, ferner die Samen von *Heritiera littoralis*, dann die Samen von *Lucuma mammosa*, ferner die Kanya-Samen und die Samen von *Napoleonea imperialis*. Mit letzteren Samen haben die fraglichen Nüsse einige Ähnlichkeit, beide sind nierenförmig, doch ist Westindien nicht als Stammland von *Napoleonea imperialis* bekannt. Dieser Same enthält grössere Mengen Saponin, aber gleich den übrigen falschen Colanüssen keine der specifischen wirksamen Substanzen. Die Identificirung der Nüsse hat Holmes in die Hand genommen<sup>1)</sup>.

*Falsche Colanüsse*, nämlich die Samen von *Dimorphandra Mora*, kamen, wie Th. Christy<sup>2)</sup> mittheilt, im October 1896 auf den Londoner Markt. Dieselben Nüsse hatte ein anderes Mitglied der Firma Christy in St. Domingo unter dem Namen „Cola-Nüsse“ einsammeln sehen. Die Droge enthielt keine Spur Coffein und war unverkäuflich. Eine Beschreibung der Stammpflanze ist bereits vorhanden; dieselbe rührt von R. H. Schomburgk her, welcher 1838 in der Linnean Society darüber einen Vortrag hielt, in welchem *Mora excelsa* oder *Dimorphandra excelsa* als König der Wälder von Guiana eingehend beschrieben wird. Christy giebt die Schomburgk'schen Abbildungen wieder, soweit sie sich auf einen blühenden Zweig, auf die Frucht und den Samen beziehen. Letztere heissen auch „Nierenbohnen“ wegen ihrer nierenförmigen Gestalt, die aber sehr vielfach wechselt. Manche Samen sind nicht grösser als Colanüsse, manche sind an beiden Enden flach, andere nur an einem Ende, manche sind nur 1 Zoll, andere 3½ Zoll lang. Die Länge der Schote beträgt 5—9 Zoll. Eine Verwendung der Samen bei uns ist noch nicht ausfindig gemacht

1) Brit. and Colon. Drugg. 1896, No. 14.

2) New commerc. plants and drugs, No. 12; London 1897, Christy u. Co.

worden; auf St. Domingo füttert man das Vieh damit, auch geniessen sie die Eingeborenen von Britisch Guiana zu Zeiten des Mangels, und benutzen sie gegen Diarrhoe und Dysenterie. Auch Th. Whiffen, eine Autorität für Coffeinuntersuchungen, konnte keine Spur dieses Körpers in den Samen finden; auch er weiss keine Verwendung der Droge anzugeben, indessen hofft Verf. bei weiteren Untersuchungen doch noch einen gewissen Nährwerth der Droge feststellen zu können.

Keine der bisher veröffentlichten *Analysen der Colanüsse* giebt an, ob westindische oder afrikanische Colanüsse vorgelegen haben. Letztere sind kleiner, zusammengeschrumpfter und von braunerer Farbe als die Jamaikanüsse, während diese ein bedeutend besseres Aussehen haben, als die afrikanischen. Der *Coffeingehalt in den Colanüssen* beider Provenienzen wurde von A. R. L. Dohme und H. Engelhardt<sup>1)</sup> mit Hülfe folgender Methoden bestimmt: 1. Die gepulverten Nüsse wurden im Soxhlet'schen Apparate erschöpft, worauf nach Abdunsten der Chloroformlösung der Rückstand der letzteren mit calcinirter Magnesia und Sand auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft wurde. Dieses Gemisch wurde dann im Erlenmeyer'schen Kolben mit Rückflusskühler eine halbe Stunde lang gekocht, worauf der Auszug in einen tarirten Kolben filtrirt wurde, in welchem der nach dem Abdestilliren des Chloroforms und Trocknen auf dem Wasserbade verbleibende Rückstand als Coffein gewogen wurde. 2. Die gepulverten Nüsse wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade drei Stunden hindurch mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol gekocht. Das nahe zur Trockene eingedampfte Filtrat wurde mit calcinirter Magnesia und Sand zur Trockene eingedampft, worauf der Rückstand des weiteren wie bei der ersten Methode behandelt wurde. Das bei der zweiten Methode erhaltene Coffein war weisser und reiner als das der ersten und zeigte auch eine bessere Ausbeute. — Die Resultate entsprachen nicht den Erwartungen, insofern, als die afrikanischen, unansehnlichen Nüsse mehr Coffein, nämlich 2,04 (nach Methode 1) bis 2,24 % (nach Methode 2) enthielten, als die jamaikanischen, welche nur 1,75 bezw. 1,93 % enthielten. Nach diesen Untersuchungen wäre also der afrikanischen Droge der Vorzug vor der Jamaikawaare zu geben.

Eine von J. Jean<sup>2)</sup> ausgeführte neue *chemische Analyse der Cola* lässt die Cola von Sierra Leone als die beste erscheinen, wie folgende Zusammenstellung ergibt:

(Siehe Tabelle auf S. 225.)

Die mittlere Ausbeute der Nüsse an wasserlöslichem Extract beträgt 20 %, an alkoholischem Extract ungefähr 10—12 %. Zur *quantitativen Bestimmung von Colanin in Colapräparaten* giebt Jean folgendes Verfahren an: Den mit Kalk gemischten gepulverten

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 5.

2) Rép. de Pharm. 1896, No. 2 u. 3.

Herkunft	Coffein und Theobromin	Kolanin
Kolanüsse aus Indien	1,635	1,460
„ vom Congo	1,485	1,040
„ „ „ A.	1,170	1,250
„ „ „ B.	1,482	0,987
Frische Nüsse (Wasser 57,35%)	0,624	0,294
Trockene Nüsse C.	1,464	0,609
„ „ vom Sudan	1,330	1,200
„ „ vom Niger A.	1,230	1,006
„ „ „ B.	0,902	0,650
„ „ Sierra Leone A.	2,273	1,175
„ „ Sierra Leone B.	2,410	1,209
Havarirte Nüsse	2,170	0,435
Verschimmelte Nüsse	1,210	0,067
„ „ „	2,029	0,131
Nüsse von der Elfenbeinküste	1,864	1,300

Kolanüssen wird durch Chloroform das Coffein und Theobromin erst vollständig entzogen. Dann bringt man das Pulver in einen Soxhletapparat und erschöpft es mit 90procentigem Alkohol, wobei Kolanin, Tannin und Farbstoffe in Lösung gehen. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt. Hierdurch werden Tannin und Farbstoffe in Lösung gebracht, während das Kolanin Kals im Wasser unlöslich zurückbleibt. Man bringt dasselbe auf ein Filter, wäscht es mit warmem Wasser aus, trocknet und wägt. Man kann, wie bei der Darstellung der Kolatinctur angegeben wurde, auch 60%igen Weingeist anwenden, doch hat bei der Kolaninbestimmung der hochprocentige Alkohol den Vorzug, dass in denselben gummi- und schleimartige Bestandtheile der Droge nicht übergehen. In unreifen Kolanüssen wurde nur wenig Kolanin gefunden. In den der Gährung unterworfenen hatte sich das Kolanin bereits zum Theil in Coffein und Glykosid gespalten.

Der besseren Uebersichtlichkeit halber mögen an dieser Stelle auch die Vorschriften wiedergegeben werden, welche Jean<sup>1)</sup> zur rationellen *Darstellung von Kolapreparaten* aufgestellt hat. Tinctura Kolae, durch Maceration von 1 Th. Kolapulver mit 5 Th. Spiritus (60%ig) zu erhalten, zeigte im Durchschnitt folgende Zahlen: Spec. Gewicht 0,923, trockenes Extract 23,0, Coffein und Theobromin 0,4, Kolanin 0,22%. Es war demnach der Droge nicht der Gesamtgehalt an Coffein entzogen worden, wohl aber fast alles Kolanin. Letzterer Umstand ist besonders wichtig, weil das Kolanin im Magen infolge der Salzsäure- und der Fermentwirkungen Coffein abspaltet und weil man diesem Coffein in statu nascendi die Hauptwirkung der Kolapreparate zuschreibt. — Extractum Kolae spissum kann durch Extrahiren mit Wasser



oder mit Alkohol hergestellt werden. Ein wässriges Extract zeigte 6,2% Coffein und Theobromin, aber kein Kolanin. Das durch Percolation wie die Tinctur und nachheriges Eindampfen erhaltene Präparat zeigte 8% Coffein und Spuren Kolanin. Es scheint demnach, dass letzteres sich beim Eindampfen bereits zersetzt hat; ein grosser Theil des in Wasser schwer löslichen Kolanins scheidet sich aber auch beim Abdestilliren des Alkohols aus und wird, da man vor dem Eindicken meist noch einmal filtrirt, hierbei der Masse entzogen. Bessere Resultate erhält man, wenn 1 Th. gepulverte Kolanuss mit 6 Th. Alkohol (60%ig) erst 12 Stunden macerirt, dann percolirt und die Colatur vorsichtig auf dem Wasserbade eingeeengt wird. Ein so dargestelltes Extract zeigte 6,17% Coffein und Theobromin und 5,2% Kolanin. Verf. hält die Geschmacksprobe der Extracte für wichtig, da diese darüber Auskunft giebt, ob das Extract von gesunden, von verschimmelten oder havarierten Nüssen her stammt. — Die Annal. de Pharm. bringen zur Ergänzung dieser Mittheilungen noch folgende Recepte: Kolaelixir: 20,0 gepulverte Kolanüsse, 20,0 Glycerin, 10,0 Alkohol, 60,0 Zimtwasser, 5,0 Pomeranzenschalentinctur und 5,0 Vanilletinctur werden 8 Tage lang digerirt, gepresst und filtrirt. Kolawein: 50,0 gepulverte Kolanüsse werden 8 Tage lang mit 1000,0 Malaga oder Sherry digerirt, gepresst und filtrirt. Extractum Kolae fluidum stellt man am besten durch Auflösen von 1 Th. des zuletzt beschriebenen dicken Extractes in einer Mischung von 1 Th. Wasser,  $\frac{1}{2}$  Th. Alkohol (90%ig) und  $\frac{1}{2}$  Th. Glycerin her. Ein solches Extract enthält im Durchschnitt Alkohol 14,8, Trockenrückstand 47,2, Coffein und Theobromin 2,05, Kolanin 1,73%. — Saccharum Kolae (Granules) stellt man auf folgende Weise her: 600 g gepulverter Kolanuss werden mit 60%igem Weingeist erschöpft, die Colatur zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 70%igem Alkohol wieder zur Lösung gebracht. Mit dieser Lösung durchtränkt man 1 kg granulirten Zuckers und trocknet unter stetem Umrühren vorsichtig auf dem Wasserbade. So gewonnene Granulae Kolae enthalten im Durchschnitt 0,65% Coffein und Theobromin und 0,637% Kolanin. Durch die Gegenwart des letzteren erscheint der Zucker allerdings nur unvollständig löslich, doch hindert das die Brauchbarkeit dieser Arzneiform nicht. — Aus den Versuchen geht hervor, dass die Kolatinctur jedenfalls das wirksamste der beschriebenen Präparate darstellt, da sie von den wirksamen Stoffen der Kolanüsse, nämlich Coffein, Theobromin und Kolanin, am meisten enthält. Von den Extracten ist das des Codex das beste.

Die von Jean angegebene *Methode zur Kolaninbestimmung* ist durch P. Carles<sup>1)</sup> noch wesentlich vereinfacht worden, doch erhält man nach dessen Verfahren nur den Gesamttalkaloidgehalt, nicht das Kolanin neben Coffein und Theobromin. Carles mischt (ähnlich wie Jean) 10 g fein gepulverter Kolanus mit 1 g ge-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, No. 3, 104.

löschem Kalk und 20 g Alkohol (80 %ig) und trocknet das Gemenge bis auf 13,5—14 g ein. Das so erhaltene krümelige Pulver wird nun nicht in einem Soxhletapparat, sondern in einem einfachen, mit Gasleitungsrohr versehenen Glaskolben durch viermaliges Auskochen mit 100 g Chloroform und 20 g Alkohol (95 %ig) extrahiert. Der Alkohol hat hierbei den Zweck, das Pulver feucht zu erhalten, er löst das Kolanin auf (Coffein und Theobromin lösen sich gleichzeitig im Chloroform) und gestattet so die Zersetzung desselben durch den Kalk, verhindert aber gleichzeitig die Zersetzung der Gesamttalkaloide beim Abdampfen des Lösungsmittels, was am besten auf dem Wasserbade geschieht. Durch Aufnehmen mit warmem Wasser können dann Coffein, Theobromin und Kolanin getrennt werden. — Dem Kolanin sind nach Carles viele bekannte pflanzliche Producte sehr ähnlich, z. B. das Pelletin'sche unlösliche Chinarothe, das unlösliche Ratanhiarothe, die Gerbstoffe aus Kino, verschiedenen anderen Pflanzensäften und Rinden, sowie der sich an alten Rothweinflaschen oft ansetzende gerbstoffhaltende Körper. Nur unterscheidet sich das von verschiedenen Seiten als Kolagerbsäure betrachtete Kolanin von den genannten Körpern dadurch, dass es in alkaloidartige Körper zerfällt. Es kommt in den reifen, frischen, unverletzten Früchten entweder gar nicht, oder doch nur in sehr geringen Spuren vor. Erst durch den Einfluss von Luft, Licht, Wärme und Feuchtigkeit wird nach Carles' Ansicht das Kolanin in den Früchten gebildet, woraus es sich erklärt, dass letztere nach dem Zerkleinern und Trocknen sehr schnell ihre Farbe ändern und den charakteristischen Kolaningeschmack annehmen. Dasselbe ist, wie schon früher mitgetheilt wurde, kein einheitlicher chemischer Körper. Dies konnte Carles dadurch bestätigen, dass er in den Kolanüssen vom Congo 1,0 %, in denen von Indien 1,6 % und in denen von Dahomey 2,0 % Coffein nachwies. Das beste Lösungsmittel für Kolanin ist 70 %iger Alkohol. Es ist dagegen unlöslich in Chloroform, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in schwachen Alkalilösungen, welche es in seine Bestandtheile zersetzen. Auch Kalk und alkalische Erden wirken zersetzend darauf ein, ohne es jedoch zu lösen, auch nicht bei Gegenwart von Alkohol. Wässerige Säuren zersetzen das Kolanin ebenfalls, doch hat Carles hierbei immer nur sehr reines Coffein, niemals aber Glykose erhalten, wie dies von anderen Autoren angegeben worden ist. — Zur Ermittlung des Kolanins in Extracten oder ähnlichen Zubereitungen braucht man dieselben nur vollständig erst mit destillirtem Wasser und dann mit Alkohol von 70° auszuziehen und einzudampfen. Das so gewonnene alkoholische Extract wird dann nochmals mit Wasser ausgewaschen und der nun bleibende Rückstand als rohes Kolanin bestimmt. Dieses behandelt man mit Kalk, Chloroform und Alkohol, um den Gehalt an Coffein bezw. Theobromin zu ermitteln. — Beim Trocknen verlieren die Kolanüsse 50—56 % ihres Gewichtes. Am besten geschieht das Trocknen in Oefen, da die an der Luft getrocknete

Droge sich weniger alkaloidreich gezeigt hat als die vorsichtig gedörrten Nüsse. Die Alkoholatur des franz. Codex verwirft Verf. gegenüber der Tinctur, da ersteres Präparat das scharfe Oel der frischen Droge enthält, welches sehr unangenehme Eigenschaften besitzt. Auch den Wein aus frischen Nüssen hält Verf. für ein schlechtes Präparat, der Wein aus gedörrten Nüssen enthält weniger Extractivstoffe, aber ebensoviel Alkaloid wie der aus der frischen Droge.

Ein *Menstruum für frische Kolanüsse* beschreibt H. Schroeter<sup>1)</sup>. Um das beste *Mittel zur Erschöpfung der Kolanüsse* ausfindig zu machen, stellte Frank G. Rayn verschiedene Auszüge der Droge her: 1. 100 g frischer, rother, zerkleinerter Nüsse werden mit 200 cc Alkohol und 2 cc Essigsäure 4 Wochen lang macerirt. — 2. 100 g weisser Nüsse werden ebenso mit 200 cc verdünntem Alkohol und 2 cc Essigsäure behandelt. — 3. 100 g rother und weisser, frischer, zerkleinerter Nüsse werden 4 Wochen lang mit 160 cc Alkohol, 40 cc Glycerin und 2 cc Essigsäure macerirt. Controlversuche des Verfassers ergaben an Totalalkaloid in 100 cc des Präparats, entsprechend 50 g der Droge, 0,345 resp. 0,440 und 0,385 g. Um zu entscheiden, ob die Ausbeute an Totalalkaloid durch Hydrolyse beeinflusst wurde, wurde eine Portion von No. 1 durch Erhitzen in einem Rückfluss-Condensator mit 1%iger Salzsäure eine halbe Stunde lang hydrolysirt. Die Probe enthielt alsdann 0,370 g Alkaloid in 100 cc Präparat, ein Beweis dafür, dass die Ausbeute an Alkaloid unter der Hydrolyse nicht leidet. Nach allem scheint die zweite Methode, nämlich die mit verdünntem Alkohol und 2% iger Essigsäure die zweckmässigste zur Extraction der frischen Kolanüsse zu sein.

Die *Bestandtheile der frischen, getrockneten und gebrannten Kolanüsse* suchte K. Dieterich<sup>2)</sup> zu ermitteln, nachdem ihm aus London frische Kolanüsse (in England, Amerika und Frankreich werden nur diese, nicht die gerösteten verwendet) zugegangen waren. Die völlig frischen, noch saftigen und weichen Kolanüsse sind im Aeusseren grauweiss und bestehen aus den beiden noch völlig zusammenhängenden Cotyledonen — im Gegensatz zur getrockneten oder gerösteten Handelswaare, welche aus den getrennten einzelnen Cotyledonen besteht —. Im Innern halten dieselben den sehr kleinen Keimling eingeschlossen. Das Innere der Cotyledonen selbst ist weiss, saftig und sehr stärkereich. Beim Aufbrechen der Frucht gehen die Innenseiten der Cotyledonen aus der völlig weissen Farbe zusehends in eine rothe über. Diese Färbung nimmt mit der Zeit, besonders beim Anhauchen an Intensität zu. Es geht scheinbar auch hier eine ähnliche Oxydation zu Phlobaphenen vor sich, wie bei der Eichen-, Frangula-, China-, Zimtrinde u. s. w. Legt man eine frische Kolanuss in absoluten Alkohol, so tritt durch die Wasserentziehung die Ent-

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 5.

2) Pharm. Centralh. 1896, 544.

stehung des rothen Farbstoffs sehr prägnant hervor, ohne dass der Alkohol selbst rothe Farbe annimmt. Nach einer Mittheilung von Thoms halten sich die frischen Kolanüsse am besten in einer mit Carbolsäure versetzten Gelatine, wobei der rothe Farbstoff allmählich in die Gelatine übergeht. Dieterich bestimmte sowohl in frischen, als auch in getrockneten und gerösteten Kolanüssen das Coffein, Kolanin, Gerbsäure, Fett, Wasser und Asche und in letzterer das Kaliumcarbonat. Das Coffein wurde durch Mischen mit Kalk, Extrahiren mit Chloroform etc. bestimmt und zu 1,15 % befunden. Die Bestimmung des Kolanins erfolgte nach Jean: Der kalkhaltige Rückstand von der Coffeinbestimmung wurde im Soxhlet mit 90 %ig Alkohol ausgezogen, eingedampft und mit heissem Wasser aufgenommen. Kolanin soll hierbei zurückbleiben, Verf. erhielt jedoch nur geringe Mengen einer schmierigen Harzmasse, die er nicht als Kolanin auszusprechen wagt. Die Resultate seiner Untersuchungen zeigt nachstehende Tabelle:

Es enthielten in Procenten:	frische	getrocknete	geröstete
	Nüsse		
Coffein durch Aether extrahirt	1,43	1,177	1,04
„ „ „ Chloroform extrahirt	1,15	1,76	1,35
Kolanin . . . . .	—	—	—
Wasser . . . . .	57,29	13,86	4,42
Fett . . . . .	3,33	1,67	0,63
Asche . . . . .	1,56	2,50	3,86
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in der Asche . . . .	47,55	45,54	49,16

Berechnet man die gefundenen Mengen Coffein auf wasserfreie Droge, so ergibt sich für die frischen Kolanüsse ein relativer Gehalt von 3,3 %, für die getrockneten 0,5 % und für die gerösteten 1,3 % Coffein. Diese Zahlen haben aber nur theoretischen Werth, da man bei der practischen Ausführung beispielsweise zur Herstellung eines Fluidextractes nicht erst das Wasser verdunsten wird, um von der wasserfreien Droge auszugehen, sondern das Material, wie es ist, abwägt und weiter verarbeitet. Dann hat man in den getrockneten Kolanüssen das wirksamste Mittel, während die bisher verwendeten gerösteten Nüsse die am wenigsten wirksame Droge darstellen. Der Gerbstoffgehalt war in den frischen Nüssen sehr gering. Die getrocknete Droge zeigte schon mehr und die geröstete am meisten gerbstoffartige Verbindungen. Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass die getrockneten Kolanüsse das coffeinreichste, also wirksamste Material bilden, wirksamer als die bisher in Deutschland verarbeiteten gerösteten Nüsse. Letztere haben, wie Dieterich durch Versuche im Kleinen feststellen konnte, lediglich durch den Röstprocess einen grossen Theil ihres Coffeins verloren, weshalb auch in England, Amerika und Frankreich nur die getrockneten oder frischen, nicht aber die ge-

rösteten Nüsse verarbeitet werden. Verf. schlägt vor, für die pharmaceutischen Präparate, wie Tinctur, Tabletten und Fluidextract aus Kolanüssen nicht wie bisher geröstete, sondern einfach getrocknete Nüsse zu verwenden. Ein Mittel, um diese haltbar zu machen, ist nicht angegeben.

In einer weiteren Mittheilung weist K. Dieterich<sup>1)</sup> darauf hin, dass die im Handel befindlichen getrockneten, aber nicht gerösteten Kolanüsse sich lange Zeit unverändert halten und reicher an Coffein sind als die gerösteten Nüsse. Ebenso enthalten die nur getrockneten Nüsse mehr Extractivstoffe als die geröstete Droge, was am auffallendsten bei der Bereitung von Fluidextract hervortritt. Ein Fluidextract aus gerösteten Nüssen zeigte das spezifische Gewicht 0,976, Trockenrückstand 11 und 1,04% Asche. Ein solches aus nur getrockneten Nüssen: spezifisches Gewicht 0,984, Trockenrückstand 13,5 und 1,36% Asche. Da schliesslich das Rösten der Kolanüsse im Grossbetrieb theuer und zeitraubend ist, ausserdem einen Röstverlust von etwa 24—25% mit sich bringt, so dürfte die Verwendung von nur getrockneten Kolanüssen neben grösserer Wirksamkeit auch die Verbilligung der Präparate in sich schliessen.

*Helicterus Isora* L. Die baum- und strauchartige Pflanze ist in Ostindien, dem Malayischen Archipel und bis Nordaustralien weit verbreitet. Man verwendet die schleimhaltige Wurzel wie *Althaea*; ihre Rinde gilt in Indien als Heilmittel bei Diabetes. Die spiralig um einander gedrehten Balgkapseln, wie sie Gehe u. Co.<sup>2)</sup> zugegangen sind, werden gegen Krämpfe der Kinder angewendet. Sie scheinen gegenwärtig häufig nach Europa zu gelangen. Die Samen sind dunkelbraun, eckig, endospermfrei.

*Theobroma Cacao*. Eine interessante Beschreibung einer *Cacaoplantage auf Trinidad* hat Walter H. Ince<sup>3)</sup> geliefert. Darnach werden die Bäume so gehalten, dass man durch Wegnahme aller Schösslinge die ganze Kraft auf die Erzeugung von Schoten verwendet. Die Bäume werden etwa 12 Fuss hoch und die Zweige der Spitze entfernt man, jedoch nicht ganz, da zum guten Gedeihen Schatten nöthig ist. Die Bäume gedeihen nur im Schatten gut und man pflanzt deshalb überall die mit ausgebreiteten, stark belaubten Zweigen versehene immergrüne *Erythrina umbrosa* an, die den *Cacaoplantagen* ein charakteristisches Aussehen verleiht. Bei neuen Plantagen pflanzt man, wenn keine Schattenbäume vorhanden, Bananen an, deren breite Blätter die Strahlen der tropischen Sonne abhalten. Ausser der Sonne haben die *Cacao*-bäume zwei Feinde, die Larve eines Käfers, *Stirostoma depressum*, die korkzieherförmige Gänge unter der Rinde macht und den Baum schliesslich zerstört, und einen Vogel, der die Schoten anpickt, um Insecten anzulocken, die in die Vertiefung ihre Eier legen, aus denen sich die dem Vogel zur Nahrung dienenden

1) Apoth. Ztg. 1896, 810.  
1896, No. 49

2) Handelsber. 1896, Sept.; Chem. Ztg.  
3) Pharm. Journ. Transact. 1896, Apr., 524.

Larven entwickeln. Von den meist zu mehreren an einer Stelle zusammenstehenden unansehnlichen Blüthen entwickelt sich meist nur eine zur Frucht, die Anfangs grün ist, später gelb oder roth wird. Die Früchte entwickeln sich zu jeder Zeit des Jahres und man findet zu jeder Zeit reife und unreife Früchte an den Bäumen. Die Haupternte findet im Frühling und Herbst statt. Die reifen Früchte werden durch einen geschickten Hieb mit einem kurzen Säbel abgeschlagen, niemals abgedreht, und dann in Körben auf Mauleseln zu den Kästen gebracht, in denen sie fermentiren müssen. Bei dem Gährungsprocesse wird Wärme entwickelt, und die äussere Hülle, welche die in einer klebrigen, süßsaurigen Pulpa eingeschlossenen Samen umschliesst, lockert sich und fällt ab. Man bringt die Schoten 4 Mal alle 2 Tage in einen anderen Kasten und setzt sie dann 1 Zoll dick auf einem flachen Verschlage der Sonne aus. Um sie vollständig von den Resten der Hüllen zu befreien, werden sie hier „betantz“, d. h. die Arbeiter, als welche in Trinidad stets Kulis aus Ostindien benutzt werden, müssen mit blossen Füßen durch die Bohnen gehen. Bei Regenwetter werden sie mit einem verschiebbaren Dache zugedeckt; auch sind Vorrichtungen zum Trocknen mit Dampf vorhanden. Der Preis der Bohnen richtet sich nach der Farbe; die bei zu starker Fermentation oder bei Regenwetter schwarz gewordenen sind von geringerem Werthe. Man versteht es übrigens, die Bohnen „ocherfarben zu tanzen“, indem man sie mit einer Mischung aus der klebrigen Ausschwitzung eines Baumes, im Patois Bois de l'homme genannt, dem Saft von bitteren Orangen und gelbem Ocher umrührt und dann der Sonne und dem „Tanze der Kulis“ aussetzt. Zum Export werden die Bohnen in Säcke gepackt, die gefüllt etwa 85 kg wiegen, und auf Maulthieren oder Karren zur nächsten Bahnstation gebracht. Die Cacaobäume gedeihen am besten in den Thälern, wo tiefer Alluvialboden existirt, schweren Boden verträgt die Cacao nicht.

#### Ternströmiaceae.

Ueber *verschiedene abweichende Formen, unter denen die Theeblätter in den Handel gebracht werden*, und insbesondere über den *Leppett-Thee* bringt das Kew Bulletin Mittheilungen. Am längsten bekannt ist von solchen Formen der in der chinesischen Mongolei und in Tibet gebrauchte und durch Formen der ganzen Theeblätter mit den Stielen in eine ziegelförmige Masse dargestellte Ziegelthee. Der in der Provinz Yunnan im südwestlichen China gemachte P'uérhthee hat meist die Form von Kuchen; der beste wird für den Hof in Peking in Form von mannskopfgrossen Kugeln gebracht. Comprimirter oder Tablettentheee wird in Hankow bereitet; die schlechtere Sorte aus dem in einem Tuche mit Dampf feucht gemachten Theestaub durch Pressen mit der Hand, die bessere aus sorgfältig auserlesenen Theestaub in besonderen eisernen Formen. In besonderer Weise wird der Lao Tongthee in Oberassam in der Gegend von Chiengmai präparirt, der nich

zur Bereitung von Theeaufgüssen, sondern zum Kauen verwendet wird. Die Gewohnheit des Kauens von Mieng, wie dieser Thee genannt wird, ist unter den Laos und insbesondere bei Persern, die schwere Arbeit zu verrichten haben, sehr verbreitet. Von allen diesen Theearten verschieden ist der Leppett-Thee, ein sehr gewöhnlicher Handelsartikel in Birma. Die Blätter werden gekocht und eingesalzen als Gemüse und vorzugsweise als Conserven mit anderen Nahrungsmitteln gegessen; doch dient auch der trockne Thee zur Bereitung von Aufgüssen. In der englischen Litteratur wird der Leppett-Thee von *Elaeodendron orientale* abgeleitet. Diese Ableitung, die an sich wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, weil *Elaeodendron* nur auf Mauritius und Madagaskar, nicht aber in Birma oder in irgend einem anderen Theile von Vorder- und Hinterindien vorkommt, ist jetzt von Thiselton Dyer widerlegt. Es handelt sich um die Blätter von *Camellia theifera*, des wilden Thees von Assam. Nach officiellen Mittheilungen von W. A. Graham wird der grösste Theil des Leppett-Thees in dem Nord-Shan-Staat Young Baing bereitet, wo, wie auch in Birma, *Camellia theifera* sehr verbreitet ist. Man benutzt die Blätter von nicht zu alten Bäumen; schon von 5jährigen ist unter günstigen Umständen Ernte möglich, vom 8. Jahre an tragen sie Frucht und vom 15. Jahre an sind sie völlig entwickelt. Die Blätter werden drei Mal im Jahre, April und Mai, Juli und August, September und October, geerntet, die beste Waare liefert die erste Ernte. Man entfernt von den Trieben alle Blätter, bis auf ein einziges, das stehen bleibt<sup>1)</sup>.

#### Thymelaceae.

Ueber die *Localisation des Daphnins in Daphne alpina und D. Gnidium* berichtete L. Sauvan<sup>2)</sup>. Mit Kalilauge giebt das Daphnin eine goldgelbe Färbung, mit conc. Salpetersäure eine orangegelbe bis blutrothe. Mit Hülfe dieser Reactionen ermittelte Sauvan folgendes: Die Wurzel enthält sehr wenig, auf die peripherischen Theile der Rinde beschränktes Daphnin. Der Stamm enthält mehr Daphnin als die Wurzel und zwar in den peripherischen Schichten der Rinde und in den Bastelementen, vorzugsweise den äusseren. Zur Zeit der Blüthe und Frucht ist das Daphnin viel überwiegender in den Rindenelementen vorhanden, die im Juni und Juli gesammelte officinelle Rinde giebt daher weit bessere Reactionen als die zu anderen Jahreszeiten gewonnene. *D. alpina* ist reicher an Daphnin als *D. Gnidium*. Im Blattstiele ist die Localisation dieselbe wie im Stamme, doch sind die Reactionen weniger intensiv. Die Spreite des Blattes enthält das Daphnin in den Bastelementen, im Parenchym und in der Epidermis beider Seiten (in der unteren mehr als in der oberen). Am meisten Daphnin enthält die Frucht, und zwar in allen ihren Elementen. Im Samen enthalten Eiweiss wie Embryo das Glykosid

1) Kew Bull. No. 109, S. 10.

2) Répert. de Pharm. 1896, 55.

in geringer Menge in allen Zellen, die Samenschalen sind besonders reich daran, ungefähr so wie in den Früchten.

*Lasiophon anthylloides* Meisn. ist in Südafrika, Natal heimisch. In der Wurzel von *Lasiophon* ist, wie bei den meisten Vertretern der Familie der Thymelaceen, ein scharfer Saft enthalten. Nach einer Mittheilung von J. Medley Wood wird die Droge von den Eingeborenen als Antidot gegen Schlangengift gebraucht, jedoch verwendet man wegen der grossen Giftigkeit des Mittels besondere Vorsicht auf dessen Dosirung<sup>1)</sup>.

#### Tiliaceae.

*Corchorus capsularis*, bekanntlich die Stammpflanze der Jute-faser, wird in China seit alter Zeit als Nahrungsmittel und zur Anfertigung von Strickwerk angebaut. Die Samen der Pflanze haben nach Tsuno<sup>2)</sup> intensiv giftige Wirkung. Eine Handvoll Samen genügt, um ein Pferd oder Rind zu tödten. Die Untersuchung auf Alkaloide nach Dragendorff's Methode gab keine brauchbaren Resultate, dagegen wurde als wirksames Princip ein Glykosid erhalten, welches nach vorläufigen Untersuchungen zu den stärksten Giften gehört, indem bei Pferden bereits 0,003 g pro Kilo Körpergewicht nach subcutaner Application sicher den Tod des Thieres zur Folge hat. Tsuno nennt das Glykosid „*Corchorin*“. Nach den Vergiftungserscheinungen bei Lebzeiten und nach dem Sectionsresultat gehört das Corchorin zur Gruppe der Vagusgifte.

#### Trochadendraceae.

Von einer in China unter dem Namen *Tu-Chung* gegen Leiden verschiedener Art gebräuchlichen Rinde ist gegenwärtig von Oliver<sup>3)</sup> die Abstammung zum ersten Male sichergestellt. Während man sie früher auf eine Euphorbiacee zurückführte, ist jetzt auf Grund vollständigen Materials aus Szechuen *Eucommia ulmoides* Oliv. als Stammpflanze erkannt worden, eine den Magnoliaceen verwandte Pflanze, die man jedoch jetzt mit einigen anderen Gattungen (*Cercidophyllum*, *Euptelaea* u. a.) zu einer besonderen Familie, den Trochadendraceae, zusammengestellt hat. Der Baum wird in dem Districte Tchen-keou in Szechuen cultivirt. Die Pflanze ist diöcisch.

#### Ulmaceae.

*Ulmennrinde* fand L. F. Köbler<sup>4)</sup> häufig mit Stärke verfälscht, die auf mikroskopischem Wege und durch Aschenbestimmungen zu erkennen ist. Auf solche Weise verfälschte Muster enthielten 3,65 resp. 3,10 % Asche, während der normale Aschengehalt 7,14 bis 7,88 % betrug.

1) Bericht von E. Merck 1896. 2) Monatsh. f. pract. Thierheilk. Bd. VI.  
3) Pharm. Journ. Transact. 1896, 83.  
4) Amer. Journ. of Pharm.



## Umbelliferae.

*Conium maculatum.* E. H. Farr und R. Wright<sup>1)</sup> haben den Coningehalt des Fleckschierlings in verschiedenen Pflanzentheilen und in verschiedenen Perioden der Entwicklung untersucht. Die Arbeit bietet einen weiteren Beleg für die schon früher constatirte Thatsache, dass die grünen Früchte am alkaloidreichsten sind und deshalb das Material bilden, aus welchem am zweckmässigsten Präparate dargestellt werden. Im Jahre 1892 fanden sie in den grünen Früchten 0,935—0,975, im Jahre 1893 0,896 bis 1,049 bis 1,088 und 1895 0,725—0,975 Coniin. Die übrigen von Farr und Wright erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

	Wurzeln	Stiele	Blätter	Blüthen mit Stielen
Junge Pflanzen von 4 bis 6 Zoll Höhe aus Uckfield . . . . .	0,047	0,017	0,031	—
4 Fuss hohe Pflanzen aus Hitchin vor der Blüthe . . . . .	0,022	0,019	0,120	—
3—3½ Fuss hohe Pflanzen aus Uckfield, im Beginn des Blühens . . . . .	Rinde 0,031 Inneres 0,032	0,037	0,090	—
3 Fuss hohe Pflanzen in voller Blüthe aus Uckfield . . . . .	0,050			
desgl. aus Hitchin . . . . .	0,018	0,064 0,012	0,187 0,075	0,236 0,086

Beim Trocknen verloren an Gewicht: Wurzeln 77 %, Stengel 86 %, Blätter 79 %, Blüthen 80 %, Früchte 68 %. Frische, grüne Früchte gaben an Alkaloidhydrochlorid im Jahre 1892 0,935 resp. 0,975 %, 1893 0,896 resp. 1,049 und 1,088 %, im Jahre 1893 0,725 resp. 0,975 %. Diese Resultate stimmen mit denen früherer Forscher überein. Die Verff. schlagen vor, in einer künftigen Pharmakopöe nur die grünen Früchte aufzuführen; sie machen ferner den Vorschlag, ein Fluidextract der Frucht einzuführen, welches dann als Grundlage zur Bereitung anderer Präparate dienen könne. — Dass übrigens das in England gebräuchlichste Präparat des Fleckschierlings, der Succus Conii, ein völlig wirkungsloses Präparat ist, hat früher Harley durch conclusive Versuche dargethan. Farr und Wright haben darin nach dem Durchschnitt von 6 Proben 0,022 (nicht 0,027, wie in der Tabelle steht) gefunden, dagegen in der Tinctur 0,043.

*Euryangium Sumbul.* Zur Untersuchung von Sumbul be-

1) Pharm. Journ. IV, 1896, No. 1362, 89.

feuchtete H. Hahn<sup>1)</sup> 1000 g der gepulverten Wurzel mit Petrolbenzin und extrahirte die Droge nach zweitägigem Stehen in einem gläsernen Percolator. Das Percolat wurde bis zum constanten Gewicht und Verschwinden des Petrolbenzingeruches eingedampft, wobei 17,25 % fettes Oel von gelblicher Farbe erhalten wurden. Das Oel war dick, klebrig, von bitterlichem Geschmacke und zerrieben von unangenehmem Geruche; es war löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, durch Kalilauge vollständig verseifbar. Auf Hinzufügen eines Tropfens Schwefelsäure zu drei Tropfen Oel nahm diese eine braune, bald dunkel purpurn werdende Farbe an, die nach 24 Stunden in schwarzbraun überging. Beim Mischen des Oeles mit etwas Petrolbenzin schieden sich Krystalle ab, die mit Petrolbenzin gewaschen wurden, worauf man sie aus Schwefelkohlenstoff auskrystallisiren liess. Eine nähere Untersuchung dieser Krystalle wurde nicht vorgenommen. — Die Droge enthielt 4 % Feuchtigkeit und 8 % grauweisse Asche.

*Foeniculum capillaceum*. Bekanntlich ist der südeuropäische Fenchel in England fast vollständig durch Fenchel aus Indien verdrängt worden, der im äusseren Aussehen dem südeuropäischen sehr nahesteht, jedoch etwas kleiner und weniger gekrümmt ist. Neuerdings ist nun *japanischer Fenchel* auf den englischen Markt gekommen, der nach Mittheilungen von Umney<sup>2)</sup> von den beiden bisherigen Fenchelsorten so sehr abweicht, dass man ihn auf den ersten Blick für Anis halten könnte und der in der That auch als japanischer Anis verkauft ist; doch sind die Früchte mehr länglich und nicht nach oben verschmälert. Jede Fruchthälfte trägt 5 starke Rippen und zeigt auf dem Querschnitte 5—6 grosse, von braunem Gewebe umschlossene Vittae (nicht 20 bis 30 kleine, wie bei Anisum). Der Geruch entspricht ganz dem der europäischen und indischen Droge. Der Geschmack ist Anfangs süss, später bitterlich. Aus Yokohama nach Leipzig gesandtes japanisches Fenchelöl ist nach dem Berichte von Schimmel deutschem Oele nicht gleichwerthig.

*Imperatoria Ostruthium*. Neben den bekannten Pflanzenstoffen Peucedanin (Imperatorin), Oxypeucedanin und Ostruthin hat E. Merck<sup>3)</sup> noch einen vierten Stoff gefunden, den er Osthin nennt. Eine ätherische Lösung des alkoholischen Extractes wird mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, aus der alkalischen Lösung scheidet sich beim Ansäuern neben Ostruthin der neue Pflanzenstoff (Osthin) krystallinisch ab. Das Osthin krystallisirt aus wässrigem Weingeist in langen, feinen verfilzten, schwach gelblich gefärbten Nadeln, welche in Wasser nicht löslich sind und nach vorhergehendem Sintern bei 199 bis 200° C. zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Das Osthin löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in

1) Amer. Journ. of Pharm. Vol. 68, 1896, 395.  
Transact. 1896, No. 1362, 91.

3) Ber. 1896, 8.

2) Pharm. Journ.

dunkelroth übergeht; es wird von Ammoniak und den Alkalien leicht mit gelber Farbe aufgenommen; es ist optisch inactiv. Die Formel des Osthins ist  $C_{15}H_{18}O_5$ . Bezüglich des Oxypeucedanins theilt Merck die Ansicht von Hlasiwetz und Weidel, dasselbe für ein Gemenge von Peucedanin und seinem Zersetzungsproducte, dem Oroselon, anzusehen, nicht; in Uebereinstimmung mit Bothe und Heut hält Merck das Oxypeucedanin für eine wohl charakterisirte, chemische Verbindung.

*Lichtensteinia interrupta* E. M. ist in Südafrika, Natal heimisch. In ihrem Heimathlande wird die Wurzel als vorzügliches Mittel gegen Katarrhe und gegen Fieber mit gleichzeitiger starker Schwellung der Milz gerühmt. A. Smith beobachtete übrigens, dass auf den Genuss der Wurzel sofort Kopfschmerzen eintreten <sup>1)</sup>.

*Peucedanum Ammoniacum*. Zur Prüfung von Ammoniacum lieferte K. Dieterich <sup>2)</sup> einen Beitrag. Zur Bestimmung der Säurezahl empfiehlt derselbe folgende Methode: „0,5 g Ammoniacum werden in einem Kolben mit etwas Wasser übergossen und nun heisse Dämpfe durchgeleitet. Der erstere Kolben ist in einem Sandbad zur Verhütung zu starker Condensation zu erhitzen. Die Vorlage wird mit 40 cc  $\frac{1}{4}$  wässriger Normal-Kalilauge beschickt und das aus dem Kühler kommende Rohr in die Lauge eingetaucht. Man zieht genau 500 cc über, spült das Destillationsrohr von oben her und unten gut mit destillirtem Wasser ab und titirt unter Zusatz von Phenolphthalein zurück. Die Säurezahl giebt die Menge Milligramme KaOH an, welche 500 cc Destillat von 0,5 g Ammoniacum mit Wasserdämpfen abdestillirt zu binden vermögen.“ Die untersuchten Sorten zeigten Säurezahlen von 113,2 bis 212,8. Da die stark riechenden und den Werth eines Ammoniacums für pharmaceutische Zwecke bedingenden Oelester hierbei bestimmt werden, so ist ein Ammoniacum mit hoher Säurezahl zu empfehlen. Die Säurezahl darf nicht direct durch Destillation bestimmt werden, da sonst das meiste der flüchtigen sauer reagirenden Oelester verloren geht, sondern muss, wie oben beschrieben, durch Vorlegen von Alkali und Zurücktitriren bestimmt werden. — Die Verseifungszahlen stellte K. Dieterich nach einer fractionirten Verseifungsmethode fest. Zu deren Ausführung werden zweimal je 1 g Ammoniacum kalt mit 50 cc Petrolbenzin und 50 cc  $\frac{1}{2}$  alkoholische Normal-Kalilauge 24 Stunden stehen gelassen und eine Probe sofort unter Wasserzusatz titirt. Da die alkoholische Lauge nach Verfasser das Harz völlig, den Gummi nur sehr wenig verseift, so erhält man auf diese Weise die „Harzzahl“. Die zweite Probe wird weiterhin mit 25 cc wässriger  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kalilauge und 75 g Wasser versetzt und noch 24 Stunden stehen gelassen. Jetzt wird erst der Gummi angegriffen und als Endresultat die „Verseifungszahl“ erhalten. Die Subtraction ergiebt die „Gummizahl“ und beweist, dass die wässrige Lauge noch weiter eingewirkt hat. Die

1) Ber. von E. Merck 1896.

2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1896,

von K. Dieterich erhaltenen Harzzahlen liegen zwischen 99,4 und 155,4; die Gummizahlen zwischen 4,2 und 46,2. — Zur qualitativen Prüfung auf Galbanum schlägt Verfasser vor, 5 g Ammoniacum mit 15 g starker Salzsäure 15 Minuten zu kochen, dann 15 g Wasser zuzusetzen, zu filtriren und mit Ammoniak zu neutralisiren. Bei Gegenwart von nur 2 % Galbanum zeigt das Filtrat die bekannte charakteristische blaue Fluorescenz des Umbelliferons. — K. Dieterich erhielt bei seinen Untersuchungen des Ammoniacums Säurezahlen von 113,2 bis 212,8, Harzzahlen von 99,4 bis 155,4, Gummizahlen von 4,2 bis 46,2, Verseifungszahlen von 130,2 bis 177,4. Hohe Harzzahl, niedrige Gummizahl sind Thatsachen, welche für den Werth eines Ammoniacums ebenso sprechen, wie eine hohe Säurezahl. Während die Säurezahl keinen Schluss auf Verfälschung giebt, drücken Verfälschungen mit Galbanum Harz- und Verseifungszahl herab, so dass der Ausfall dieser Zahlen besonders im Verein mit der qualitativen Prüfung nach K. Dieterich einen maassgebenden Schluss zu ziehen gestattet. Auch bei der Bestimmung der Verseifungszahl und ihrer Componenten, der Harz- und Gummizahl, wird das Ammoniacum in natura, nicht wie früher nur der alkohollösliche Theil, verwendet. Auch bei dieser Verseifungsmethode hat das Petrolbenzin, wie bei Perubalsam, die Verseifung begünstigt, trotzdem, wie bei Perubalsam, das Ammoniacum nicht in Petrolbenzin löslich ist. Die Gummizahlen sind grossen Schwankungen unterworfen und sind dieselben um so höher, je niedriger die Harzzahlen sind und umgekehrt. Der Untersuchungsgang für Ammoniacum gestaltet sich demnach nach dem D. A.-B. III mit Annahme der qualitativen Prüfung auf Galbanum, Prüfung auf Galbanum nach Karl Dieterich, Verlust bei 100°, Asche in Procenten, Bestimmung der Verseifungszahl, Bestimmung der Harzzahl, Bestimmung der Gummizahl, Bestimmung der Säurezahl. Die letzteren vier Bestimmungen geschehen durch fractionirte Verseifung nach einem von Dieterich angegebenen Verfahren. Die Bestimmung des alkohollöslichen Antheils wird durch die Bestimmung der Harz- und Gummizahl überflüssig gemacht.

*Peucedanum galbanifluum.* K. Dieterich<sup>1)</sup> hält folgende Bestimmungen zur Prüfung von Galbanum für nothwendig: Prüfung nach dem D. A.-B., Verlust bei 100°, Bestimmung der Asche in Procenten, Bestimmung der Säurezahl, Harzzahl, Gummizahl und Verseifungszahl. Für die letzten vier Prüfungsarten hat Dieterich besondere Methoden ausgearbeitet und über die Prüfung im Allgemeinen noch folgende practische Vorschläge gemacht. Die Säurezahl darf wie beim Ammoniacum nicht direct durch Destillation bestimmt werden, da sonst das meiste der flüchtigen Bestandtheile verloren geht. Man legt am besten Alkalilauge vor und titirt dann zurück. Auf diese Weise erhält man zwar etwas zu hohe Zahlen, doch fällt dies nicht ins Gewicht, wenn man bei

---

1) Bericht d. D. pharm. Ges. 1896.

allen Bestimmungen die gleichen Bedingungen einhält. Jedenfalls hat die erwähnte Methode den Vorzug, dass sie einen völlig exacten Umschlag erkennen lässt und ausserdem die Anwendung von Galbanum in natura gestattet. Je höher die Säurezahl liegt, um so brauchbarer für pharmaceutische Zwecke ist meist das Galbanum, doch liegt bei auffallend hoher Säurezahl eine Verfälschung durch *Asa foetida* sehr nahe, während eine solche durch Ammoniacum die Säurezahl herabdrücken würde. Schon 5% *Asa foetida* lassen sich bei der Destillation durch den Geruch wahrnehmen. Die Harz-, Gummi- und Verseifungszahlen sind zur Erkennung von Verfälschungen nicht brauchbar. — Die Verseifungszahl, besonders wenn eine fractionirte Verseifung vorgenommen wird, lässt sich sowohl zur Identificirung, als auch zum Nachweis größerer Verfälschungen benutzen. Die fractionirte Verseifung giebt meist gut stimmende Zahlen und lässt bei der Titration den Umschlag sehr deutlich erkennen. Auch bei diesen Untersuchungen kann das Harz in natura verarbeitet werden, während man bisher meist nur den alkohollöslichen Theil desselben bei der Beurtheilung berücksichtigte. Ebenso liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Harz- und Gummizahl. — Im Allgemeinen hat Dieterich folgende Durchschnittswerthe für Galbanum gefunden: Säurezahl 73,5—114,20; Harzzahl 107,8—122,5; Gummizahl 8,4—16,1; Verseifungszahl 116,2—133,80.

Für diese von K. Dieterich angegebene Untersuchungsmethode nimmt A. Conrad<sup>1)</sup> die Priorität für sich in Anspruch.

*Peucedanum Scorodosma*. An verschiedenen Mustern von *Asa foetida* hat J. U. Lloyd<sup>2)</sup> nähere Untersuchung angestellt. Er hat vornehmlich der Verfälschung durch Kolophonium oder weissen Terpentiu sein Augenmerk geschenkt, die sich durch höhere Säurezahl leicht kundgiebt. Die untersuchten Muster erwiesen sich indess von beiden Beimischungen frei. Die trockne harte, in Thränen geformte Droge hat die höchsten Säurezahlen (61,9 bis 68,8), die halbflüssige dagegen viel niedrige (31,1 bis 40,4). Der Aschegehalt der gewöhnlichen Handelswaare ist ein ganz enormer, durchschnittlich beträgt er 16—20%, in einzelnen Fällen wurden sogar 50% beobachtet. Die reinsten Thränen hinterliessen jedoch nur sehr wenig Asche und zwar 1,78—2,55%; in Alkohol lösten sich gegen 76% ihres Gewichtes. Zum officinellen Gebrauch sollte lediglich *Asa foetida depurata* verwendet werden. Es scheint nahezu unmöglich, auf dem amerikanischen Markt eine Droge zu erhalten, die den Anforderungen der Pharmakopöe der U. St. entspricht, welche verlangt, dass sich ungefähr 60% der Droge in Alkohol lösen sollen.

*Asa foetida* zeigten auch 1896er Zufuhren durchweg starke Verunreinigungen mit mineralischen Bestandtheilen und ist, wie Caesar u. Loretz<sup>3)</sup> berichten, eine wirklich feine Handelswaare

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1896, Heft 6.  
156.

3) Geschäftsber. 1896, Sept.

2) Bull. of Pharm. 1896,

mit dem in der Pharmakopöe vorgeschriebenen Aschegehalt von 6 % kaum zu beschaffen gewesen. Die Erlangung einer solchen Waare stösst überhaupt auf grosse Schwierigkeiten und auch die in der Ph. G. III vorgesehene Austrocknung des Asant für die Pulverung bei 30° Wärme führt in der Praxis zu keinem Resultate.

*Pimpinella Anisum*. In Zürich ist bei italienischem *Anis* eine Verfälschung mit *Coniumfrüchten* bis zu 18 % nachgewiesen worden, worauf ganz besonders aufmerksam gemacht werden soll.

In *Fructus Cumini* konnten Caesar u. Loretz<sup>1)</sup> ausser der Vermischung mit harmlosen Grassamen eine procentisch ziemlich starke Beimischung von *Coniumfrüchten* feststellen.

*Thapsia garganica*. Ueber das *Thapsia-Harz des Handels* berichtete F. Canzoneri<sup>2)</sup>. Das Harz besitzt einen scharfen Canthariden-Geruch, ist blasenziehend, löst sich fast vollkommen in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure. Der Verf. behandelte das Harz mit alkalischer Kalilauge und konnte aus dem Verseifungsproduct folgende Substanzen isoliren: Cholesterin und Isocholesterin, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Angelikasäure, Euphorbion ( $C_{15}H_{24}O_{22}$ ), ein bei 180° siedendes Camphen, ein grünliches aromatisches Oel, ein schwefelhaltiges Harz, Wachs, Gummi, Fett. In dem übrigen Harz fand sich eine zur Oxalsäurereihe gehörige Säure von der Formel  $C_{16}H_{30}O_4$  sowie eine feste, bei 87° schmelzende, nicht näher charakterisirte Substanz, die Verf. als das active Princip des Harzes betrachtet. Die Gegenwart des Euphorbons lässt zweifellos auf eine Beimengung von Euphorbium schliessen.

#### Urticaceae.

Die *Bestandtheile der Urtica* hat E. Giustiniani<sup>3)</sup> zu ermitteln versucht. Die therapeutische, insbesondere blutstillende Wirkung hatte Rhoté in einem bei 60° bereiteten alkoholischen Auszug aus der trockenen, gepulverten Pflanze, Foussagrives dagegen nur in dem Saft der frischen Pflanze ermittelt. D. Lo Monaco und R. Oddi fanden als wirksames Princip in dem wässrigen Auszug eine stickstoffhaltige krystallinische Substanz, die sie als ein Alkaloïd ansprechen, und der die folgenden Eigenschaften zukommen: Löslich in Wasser, in verdünntem Alkohol und in Säuren, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Petroläther, Essigäther und Chloroform; die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch, durch Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid entstehen Fällungen, während durch Jodjodkalium, Eisenchlorid und Tannin ein Niederschlag nicht hervorgerufen wird. — Giustiniani's Versuche wurden einmal an der frischen Pflanze, und zwar vor und nach der Blüthe getrennt, das andere mal an der trockenen Pflanze angestellt, mit Rücksicht darauf, dass die Nessel ihre Brennwirkung auf die Haut, die bekanntlich auf den Gehalt

1) Geschäftsber. 1906, Sept.

2) Bollett. Chim. Farm. 1896.

3) Gazzetta chimica italiana 1896, I, 1.

an Ameisensäure zurückzuführen ist, beim Trocknen verliert. Aus den zwar unvollständigen Versuchen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen. 1. In *Urtica urens* und *dioica* waren in zwei verschiedenen Stadien der Vegetation Alkaloide nicht nachweisbar. 2. Der Saft der frischen Pflanze liefert, besonders vor der Blüthe, beim Erhitzen rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, die aus der Einwirkung der Ameisensäure auf Nitrate zu entstehen scheinen. Diese Erscheinung tritt nach der Blüthe in geringerem Maasse auf und ist beim Auszuge des getrockneten Krautes nicht mehr wahrnehmbar. 3. In der Nessel ist wahrscheinlich ein unter Bildung einer oder mehrerer flüchtigen Säuren leicht zersetzliches Glykosid vorhanden.

#### Verbenaceae.

*Vitex Negundo* L. Die unter diesem Namen Gehe u. Co.<sup>1)</sup> zugegangene Droge hat sich leider als etwas ganz Anderes erwiesen, nämlich als der Wurzelstock eines Farnkrautes, vielleicht eines Polypodium. Es ist daher nicht möglich, Angaben über die Droge zu machen. Es sei nur erwähnt, dass die Blätter von *Vitex Negundo* L. ebenso wie die von *Vitex trifolia* L. in Indien äusserliche Verwendung zu Umschlägen bei Verrenkungen, Contusionen u. s. w. finden.

#### Violaceae.

*Herba Violae odoratae* als *Kneipp'sches Mittel* muss von allen Wurzeltheilen befreit sein, da diese brechenenerregend wirken, während die Blätter einen der *Althaea* ähnlichen Geschmack haben<sup>2)</sup>).

#### Winteraceae.

*Drimys Winteri* Forst. var. *granatensis* Eichl. ist nach Th. Peckolt<sup>3)</sup> ein bis 20 m hoher Baum, dessen Rinde als Tonicum und Stimulans angewendet wird. Die Coto- und Paracotorinde wurden früher von *Drimys Winteri* abgeleitet, stammen aber jedenfalls nicht von dieser Pflanze. Ein sehr beliebtes Mittel gegen Blähungen, Leucorrhöe etc. ist beim Volke die Rinde der Varietät *revoluta* Eichl. Sie wurde von Gustav Peckolt näher untersucht. Officinell ist davon der Wein, die Tinctur und das Fluidextract. Auch die Rinde der Varietät *angustifolia* Eichl. wird zu denselben Zwecken wie die vorige benutzt. Die Varietät *magellanica* ist von Arata (Buenos Aires) untersucht worden. Peckolt versuchte die Rinden sämtlicher Varietäten zu sammeln, um sie behufs näheren Studiums nach Europa zu senden, doch scheint ihm die Provenienz der erhaltenen Muster selbst zweifelhaft.

1) Handelsber. 1896, Sept.  
3) Ber. d. pharm. Ges. 1896.

2) Pharm. Post 1896, No. 4.

**Zygophyllaceae.**

Die *Zusammensetzung des Guajakharzes* untersuchte O. Doeбner<sup>1)</sup>. Der in Alkohol lösliche Theil, das „Extract“ enthielt hauptsächlich Guajakharzsäure, Guajaconsäure und  $\beta$ -Harz (Guajacinsäure). Der unlösliche Theil besteht aus Holz- und Korktheilchen, Gummi und einem in Alkalien löslichen Körper. Durch Kochen mit Salzsäure wird aus manchen Harzproben auch eine stickstoffhaltige, alkaloidische Substanz gewonnen. Die trockene Destillation des Harzes ergab Tiglinaldehyd, Guajakol, Kreosol, Pyroguajacin und Oele von kreosotartigem Geruch. Die Guajakharzsäure, nach Vorschrift von Hlasiwetz dargestellt, besitzt nach den angestellten Analysen die Formel  $C_{20}H_{24}O_4$ , ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, bildet weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 86°, die schwach vanilleartig riechen. Sie enthält eine Hydroxylgruppe, spaltet sich mittels Chlormethyl im Rohr bei 140° u. a. in einen krystallinischen Körper und giebt bei der trockenen Destillation Guajakol, Pyroguajacin und Tiglinaldehyd. Die nach dem Verfahren von Hadelich hergestellte Guajakonsäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer löslich in Benzol, bildet ein weisses Pulver vom Schmelzp. 74–76°, besitzt die Zusammensetzung  $C_{20}H_{24}O_5$ , enthält keine freie Carboxylgruppe, dagegen zwei freie Phenolhydroxyle, giebt bei der trockenen Destillation Tiglinaldehyd, Guajakol und Pyroguajacin und beim Schmelzen mit Kalihydrat einen Körper, der wahrscheinlich Homobrenzcatechin ist, Essigsäure, Ameisensäure und Protocatechinsäure. Die Guajacinsäure (Betaharz Hadelichs), nach Hadelich dargestellt, ist ein geruch- und geschmackloses, hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, Benzol, Aether, Chloroform, löslich in Alkohol, Schmelzp. 200°, Zusammensetzung  $C_{20}H_{22}O_7$ ; sie enthält wahrscheinlich 3 Hydroxylgruppen. Zur Trennung der drei Säuren wird ein aus dem Original ersichtliches Verfahren angegeben. — Von Nebenbestandtheilen des Harzes konnte Verf. die von Thierry erwähnte Guajaksäure (Guajacylsäure) nicht nachweisen, dagegen a) das Guajaköl, ein dickflüssiges, hellgelbes Oel von aromatischem Geruch. Es löst sich ziemlich reichlich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen; b) Guajakgelb, gelbliche, geruchlose, in warmem Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht lösliche Krystalle bildende Säure. Schmelz. 115°, Zusammensetzung  $C_{20}H_{20}O_7$ .

Versuche zur *Synthese der Säuren des Guajakharzes* stellte O. Doeбner<sup>2)</sup> an. Verschiedene Ueberlegungen machten es wahrscheinlich, dass man aus Tiglinaldehyd und Guajakol resp. Kreosol, Zersetzungsproducten der Säuren, eine der Säuren würde aufbauen können. In der That zeigte sich, dass durch Conden-

1) Archiv d. Pharm. Bd. 234, 1896, No. 8.

2) Ebenda.



sation von Tiglinaldehyd mit Guajakol und anderen Methyläthern mehratomiger Phenole, wie Kreosol, Pyrogalloldimethyläther amorphe, harzige Producte entstehen, welche zwar von der krystallinischen Guajakharzsäure sehr verschieden sind, aber mit den amorphen Säuren des Guajakharzes die Eigenschaft theilen, sich in conc. Schwefelsäure zu lösen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Harzsäuren des Guajakharzes dem Typus der Phenol-Harze angehörten, welche als Condensationsproducte von Phenolen mit Aldehyden oder anderen Radicalen aufzufassen sind.

Ueber das *Guajakblau* hat O. Doebner<sup>1)</sup> ebenfalls Untersuchungen angestellt. Die Entstehung der Guajakharzbläuung durch gewisse oxydirende Agentien beruht, wie frühere Forschungen ergeben haben, auf der Bildung einer blauen Harzverbindung der Guajakonsäure. Diese Verbindung stellte Doebner dar, indem er zu 3 cc einer Lösung von 10 g Eisenchlorid in 3 L. Wasser 100 cc einer Lösung von 10 g Guajakonsäure in 1 L. 96 %igem Alkohol goss, den Niederschlag sammelte, abpresste, unter möglichstem Lichtabschluss im Vacuum im Exsiccator trocknete und getrocknet mit Benzol von Guajakonsäure befreite. Die Zusammensetzung des hellblauen Pulvers entsprach der Formel  $C_{20}H_{20}O_6$ . Am Sonnenlicht verblasst der Farbstoff, jedenfalls unter tiefgreifender Zersetzung, da er sich durch Oxydationsmittel nicht mehr regeneriren lässt; dasselbe tritt unter längerem Einfluss von Oxydationsmitteln ein. Bei 100° giebt er unter Entfärbung Sauerstoff ab, ebenso momentan unter Einwirkung von Säuren. (Ueber die Versuche zur Erklärung der Constitution siehe das Original.) Nachdem die Guajakonsäure als Träger der Blaufärbung festgestellt ist, werden die seit langer Zeit zum Nachweis von Ozon, Blausäure und Blut gebräuchlichen Reactionen, welche seither mittels der alkoholischen Guajakharzlösung ausgeführt wurden, sich weit schärfer gestalten lassen, wenn man statt dessen eine alkoholische Lösung von Guajakonsäure verwendet, nach Doebner's Erfahrungen am besten eine Lösung von 1 Theil Guajakonsäure in 200 Theilen Alkohol und 200 Theilen Wasser, welche kurz vor dem Gebrauche zu bereiten ist. — Für den Nachweis von Ozon oder Blausäure wird ein mit dieser Lösung imprägnirtes Papier mit einer von Cuprisulfat oder Cupriacetat (1:5000) getränkt; dasselbe zeigt dann die geringsten Spuren von Ozon oder Blausäure an. Hierbei ist selbstverständlich die Anwesenheit von Chlor, salpetriger Säure oder anderen Stoffe, welche die Guajaklösung ebenfalls bläuen, auszuschliessen. Zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds ist die erwähnte Guajakonsäurelösung mit einer sehr verdünnten Ferrosulfatlösung (1:5000) zu versetzen, und dann die auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfende Lösung, welche frei von Mineralsäuren sein muss, zuzugeben. Es tritt bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd Bläuung ein. Zum Nachweis von Blut wird die Guajakonsäurelösung entweder mit

1) Archiv d. Pharm. Bd. 234, 1896, No. 8.

isolirtem — der Sonne ausgesetztem Terpentinöl oder mit einer sehr verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung vermischt und der auf Blut zu prüfenden Flüssigkeit zugesetzt; es tritt bei Gegenwart von Blutfarbstoff Bläuung ein.

### C. Drogen des Thierreiches.

Die *Entdeckung gefälschter Moschusbeutel* mittels der Röntgenstrahlen ist C. Wolff<sup>1)</sup> gelungen. Die Moschusbeutel werden bekanntlich häufig mit Blei beschwert; Wolff stellte photographische Schattenbilder von Moschusbeuteln dar und zeigt ein solches, auf welchem sich eine Anzahl Bleistückchen mit grosser Schärfe abheben, während eine danebenstehende Abbildung eines durchleuchteten unverfälschten Beutels nur ein undeutliches Conglomerat bildet. Bekanntlich kommt der medicinische chinesische Moschus durch die englische Factorie in Canton auf den Londoner Markt in kleinen, viereckigen Kästen, „Coddie“ genannt, die für gewöhnlich 25 Stück Moschusbeutel enthalten und inwendig mit Blei ausgeschlagen sind. Wäre dieses Hinderniss nicht vorhanden, Wolff meint den inneren Bleimantel, so würde es vielleicht bei genügend intensiver Durchstrahlung gelingen, den Gehalt eines solchen Kästchens zur Feststellung etwaiger Fälschung der einzelnen Beutel mit Bleistücken mittels Röntgenstrahlen zu durchleuchten. Da dies nun nicht angängig, so wird man sich an Ort und Stelle darauf beschränken müssen, jeden einzelnen Beutel vor der Verpackung auf eine derartige Verfälschung zu untersuchen, wozu es nicht einmal einer photographischen Aufnahme bedarf, da das auf dem Baryumplatincyanschirm sich abhebende Schattenbild genügt, eine derartige Fälschung zu constatiren.

Ueber *Leberthran* bringt N. v. d. D.<sup>2)</sup> einige wichtige Daten, aus denen hervorgeht, dass die Gewinnung des Thranes aus wirklich echten Kabeljaulebern gegenüber der aus den Abfällen der Fischmärkte immer geringer wird. Im Jahre 1895 betrug die Ernte von echtem Thran in Norwegen nur 12680 Fässer gegen 18500 im Jahre 1894 und 26813 im Jahre 1893. Im Jahre 1896 gab es wegen ungünstiger meteorologischer Verhältnisse nicht allein viel weniger Kabeljaus als in früheren Jahren, sondern die Qualität des Fisches war auch eine geringere, denn die Lebern gaben nicht mehr als 25 % Oel gegen 33 % im Jahre 1895.

Neuerdings wird eine *veränderte Gewinnung des Leberthranes* angestrebt, welche in der Hauptsache darauf beruht, dass derselbe nicht mehr an der Küste in eigenen Thransiedereien, sondern aus den Lebern der frisch gefangenen Fische sofort auf dem Schiffe

1) Pharm. Centralh. XVII, 1896, 827.

2) Pharm. Weekbl. XXXIII, 1896, No. 9.

gewonnen werden soll. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden im Jahre 1895 unternommen, doch kann die Herstellung des Thranes nur im Winter stattfinden<sup>1)</sup>.

Ueber *Leberthran* s. auch im Abschnitt Pharmaceutische Chemie (Oele und Fette).

Lyman F. Kebler<sup>2)</sup> hat das *Cetaceum* einer neuen Untersuchung auf seine physikalischen Eigenschaften unterworfen und dabei auf Grundlage der Prüfung von 17 verschiedenen Sorten das für einen aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzten Fettkörper keineswegs überraschende Resultat erhalten, dass Schmelzpunkt und specifisches Gewicht recht erhebliche Abweichungen zeigen, die keineswegs von der Beimengung fremder Bestandtheile ableitbar sind. In Bezug auf den Schmelzpunkt ergaben sich Differenzen zwischen 43 und 47°, was übrigens ziemlich genau den Differenzen entspricht, die sich in den Angaben früherer Forscher, von denen Stenhouse 41,6° und Saussure 47° constatirten, zeigen. Das specifische Gewicht schwankte zwischen 0,905 und 0,945 und die Mittelzahl stellte sich auf 0,928, somit ziemlich weit entfernt von der in der Mehrzahl der Lehrbücher angeführten Zahl 0,945. Von Interesse sind die Säurezahlen, welche Kebler ermittelte, insofern sie das Wachsen der Säuremengen mit Zunahme des Alters constatiren. Von den untersuchten Proben zeigten zwei aus pharmaceutischen Museen stammende die hohen Zahlen 5,17 und 2,33; die erste Probe war im pharmaceutischen Museum von New-Bedford seit 1877 asservirt; von den übrigen frischen Proben, die 90 Büchsen entstammen und etwa 4700 Pfd. *Spermaceti* repräsentiren, waren 5 säurefrei, und bei dem Rest gab es Schwankungen von 0,7—1,43. Die Angaben einzelner Pharmakopöen, wonach Walrat einen Schmelzpunkt nahe bei 50° besitzen soll, passen nicht für die Handelswaare, wohl aber für das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte *Cetaceum*, das sog. *Cetin*, dessen Schmelzpunkt nach Stenhouse bei 48—49°, nach Heinz bei 55° liegt.

Ueber eine im südwestlichen Frankreich vorgekommene *Verfälschung von Canthariden* hat Cabannes<sup>3)</sup> Mittheilungen gemacht. Die fragliche Droge bestand aus 4 Käfern, von denen die echte *Cantharide* nur den vierten Theil ausmachte; die Hauptmasse, annähernd die Hälfte, bildete *Cantharis togata*,  $\frac{1}{6}$  *Silpha quadripunctata*,  $\frac{1}{10}$  *Cetonia aurata*. Der letztgenannte Käfer, unser sog. Rosenkäfer, ist bekannt. *Silpha quadripunctata*, eine im nördlichen Mitteleuropa nicht seltene Art Aaskäfer, die abweichend von den übrigen Arten auf Bäume steigt, ist schwarz mit gelbbraunem Rande des Seitenschildes; die Flügeldecken sind gelbbraun mit Ausnahme von je zwei glänzend schwarzen Puncten, einem an der Wurzel und einem in der Mitte (deshalb der Name

1) durch Pharm. Ztg. 1896, 827.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 7.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, No. 7. 310.

quadripunctata); die Fühler sind mit vier grösseren Endgliedern versehen. Der Käfer ist 12—15 mm lang. Blasenziehende Wirkung besitzt er ebenso wenig wie der Rosenkäfer. *Cantharis togata* ist zwar blasenziehend, enthält aber nur halb so viel Cantharidin (0,27% nach Cabannes) als *Lytta vesicatoria*. Der Käfer stammt aus Turkestan und ist dicker als unsere spanische Fliege; der Hintertheil ist weniger lang, das Brustschild nicht so schmal, die Mitte der Flügeldecken zeigt ein gelbes, nicht ganz bis zum Ende reichendes Band.

Das *Drüsensecret des Stinkdachs* enthält nach Untersuchungen von E. Beckmann und John<sup>1)</sup> neben dem Normal-Butylmercaptan als weniger flüchtigen Antheil sehr wahrscheinlich dies erste Oxydationsproduct des Mercaptans, nämlich Butyldisulfid; es ist somit zum ersten Mal ein hauptsächlich aus Sulfiden bestehendes thierisches Drüsensecret nachgewiesen.

Beiträge zur *Chemie einzelner Seethiere* lieferte Drechsel<sup>2)</sup>. Demselben gelang es, in der lebendfrischen Leber des Delphins die gleichen Substanzen nachzuweisen, welche die Pferdeleber enthält, darunter auch das Cystin. Bei der Untersuchung des Achsenskelettes einer Koralle, der *Gorgonia Carolinii*, fand derselbe Forscher, dass die hornartige Substanz des Skelettes, von ihm Gorgonin genannt, in ihrer Zusammensetzung dem Keratin fast analog ist. Ferner vermochte er aus dem sehr jodreichen Gorgonin eine krystallisirte, in kochender Salzsäure unlösliche Jodverbindung, die Jodgorgosäure, der die Formel  $C_6H_5NJO_2$  zukommt, darzustellen.

---

1) Pharm. Centralh. 1896, 557.

2) Zeitschr. f. Biol. 1896.

## II. Pharmaceutische Chemie.

### A. Allgemeiner Theil.

*Nach Autoren benannte Reactionen und Reagentien*; auf Grund der Sammlung von A. Schneider (s. Jahresber. 1885) neu bearbeitet und erweitert von Jul. Altschul<sup>1)</sup> Was die Auswahl des Stoffes betrifft, so wurden wie früher im Allgemeinen nur qualitative Reactionen und Reagentien aufgenommen, quantitative nur insofern, als dieselben auch zur qualitativen Prüfung Anwendung finden. Die Mehrzahl der behandelten Gegenstände gehört dem technisch-chemischen, pharmaceutischen und physiologischen Gebiete an, von bacteriologischen Reagentien konnten bei der übergrossen Fülle der auf diesem Gebiet veröffentlichten Vorschriften etc. nur wenige wichtigere berücksichtigt werden. Besondere Mühe ist vom Verfasser darauf verwandt worden, die Beziehungen einzelner Reactionen zu einander durch Hinweise anzudeuten und vor Allem die zahlreichen Modificationen einzelner wichtiger Reactionen etc. als solche hervorzuheben. Das zum Schluss beigegebene Sachregister erleichtert die Benutzung der Sammlung wesentlich.

**Adamkiewicz' Reaction auf Eiweissstoffe.** Die essigsaure Lösung von Eiweissstoffen färbt sich auf Zusatz von conc. Schwefelsäure violett mit grüner Fluorescenz. Dieselbe Reaction tritt ein, wenn man die Eiweissstoffe mit einem Gemisch von 1 Vol. conc. Schwefelsäure und 2 Vol. Eisessig behandelt. Erwärmen beschleunigt den Eintritt der Reaction, ebenso nach *Wurster* Zusatz einiger Körnchen Chlornatrium.

**Agostini's Reaction auf Glykose.** Werden 5 Tropfen des zu prüfenden Harns mit 5 Tropfen  $\frac{1}{2}\%$ iger Goldchloridlösung und 3 Tropfen 20% iger Kalilauge schwach erwärmt, so tritt bei Anwesenheit von Zucker im Harn Rothfärbung ein.

**Allen's Reaction auf vegetabilische Fette.** Gleiche Volumina Fett und Salpetersäure 1,4 werden  $\frac{1}{2}$  Minute durchgeschüttelt und dann 15 Minuten stehen gelassen. Bei Anwesenheit von vegetabilischen Fetten (Cottonöl) entsteht kaffeebraune Färbung.

**Allen's Reaction auf Phenol.** Mit Salzsäure und Salpetersäure giebt Phenol eine carminrothe Färbung.

**Almén's Reagens auf Blut.** Guajakinctur und Terpentinöl zu gleichen

1) Pharm. Centralh. 1896, 429.

Theilen gemischt und gut geschüttelt geben mit einer bluthaltigen Flüssigkeit eine Blaufärbung des sich ausscheidenden Guajakharzes, welche auch beim Erhitzen erhalten bleibt; s. *Weber, Schönbein*.

**Almén'sche Tanninlösung** dient als Fällungsmittel für Eiweiss und besteht aus einer Lösung von 4 g Tannin, 8 cc 25%ige Essigsäure und 190 cc 40 bis 50%igen Weingeist. Fällt auch Nucleoalbumin.

**Almén's Reagens** auf Glykose wird dargestellt durch Digeriren von 2 g basisch kohlensaurem Wismut mit 100 cc Kalilauge 1,33 und 4 g Seignettesalz. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung vom Bodensatz abgezogen. 1 cc Reagens wird mit 10 cc Harn mehrere Minuten gekocht. Ist Glykose vorhanden, so tritt zuerst gelbbraune, dann dunklere Färbung, zuletzt schwarze Fällung ein. Wird auch als *Böttger-Almén's* Reagens angeführt. Vergl. ferner *Nylander's* Lösung.

**Anderson's** Reaction zur Unterscheidung von Chinolin- und Pyridinsalzen. Die Chloroplatinate der letzteren werden beim Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in unlösliche Doppelsalze verwandelt, die der ersten bleiben gelöst.

**Arata's** Nachweis künstlicher Farbstoffe im Wein beruht darauf, dass dem Wein die Farbstoffe durch Wolle entzogen werden, worauf sie auf der Faser besonderen Reactionen unterworfen werden.

**Arndt's** Zuckerbestimmung mittels des Gährungssaccharometers s. *Einhorn*.

**Arnold's** Reactionen auf Alkaloide. I. Einige Alkaloide geben beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit sirupöser Phosphorsäure (erhalten durch Lösen von Metaphosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid in officineller Phosphorsäure) charakteristische Färbungen. Aconitin — violett; Nicotin — gelb; Coniin — grün. — II. Mit conc. Schwefelsäure verrieben und hierauf mit conc. 30 bis 40%iger alkoholischer (in manchen Fällen wässriger) Kalilauge versetzt, geben viele Alkaloide charakteristische Färbungen. — III. **Arnold-Vitali's** Reaction. Ein Partikelchen des Alkaloids wird mit conc. Schwefelsäure verrieben und ein Körnchen Natriumnitrat zugefügt; hierauf fügt man wie bei II. starke Kalilauge zu. Verschiedene Alkaloide geben charakteristischen Farbenwechsel. So geben Atropin und Homatropin mit dem Nitrit-Schwefelsäuregemisch gelb-orange Färbung, welche mit Kalilauge in rothviolett übergeht und bald in rosa abblasst.

**Arnold's** Reaction auf Narcein. Beim Erwärmen narceinhaltiger Substanz mit conc. Schwefelsäure und einer Spur Phenol tritt rothe Färbung auf.

**Axenfeld's** Reagens auf Eiweissstoffe ist eine 0,1%ige Goldchloridlösung. Wird die zu prüfende, mit Ameisensäure angesäuerte Lösung mit einem Tropfen des Reagens erwärmt, so färbt sich dieselbe bei Gegenwart von Eiweiss purpurroth, auf Zusatz von mehr Goldchlorid blau. Letztere Färbung geben auch Glykose, Stärke, Tyrosin, Leucin u. s. f., während die Purpurfärbung für Eiweiss charakteristisch ist.

**Aymonier's** Reactionen auf  $\alpha$ -Naphthol. Die 15%ige alkoholische  $\alpha$ -Naphthollösung färbt sich nach Zusatz von Rohrzucker und Vermischen mit 2 Vol. Schwefelsäure violett; auf Zusatz eines Tropfens der Mischung von 1 Th. Kaliumdichromat, 10 Th. Wasser und 1 Th. conc. Salpetersäure giebt dieselbe Lösung einen schwarzen Niederschlag.  $\beta$ -Naphthol giebt beide Reactionen nicht.

**Bach's** Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd besteht aus folgenden Lösungen: a) 0,03  $K_2Cr_2O_7$  und 5 Tropfen Anilin in 1 Liter Wasser, b) 5%ige Oxalsäurelösung. — 5 cc der Probenflüssigkeit mit 5 cc Lösung a und 1 Tropfen Lösung b geschüttelt, geben bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd violettrosa Färbung.

**Barbot's** Reagens auf fette Oele ist rauchende Salpetersäure. Mit derselben gemischt zeigen verschiedene Oele in Bezug auf Färbung und Festwerden verschiedenes Verhalten. Olivenöl z. B. giebt damit eine weisse (nicht rothe oder braune) Mischung und wird nach 1 bis 2 Stunden fest.

**Barfoed's Reagens auf Glykose.** Eine Lösung von 14 g krystallisirtem Kupferacetat in 200 cc Wasser und 5 cc Essigsäure. Nach neuerer Angabe 0,5 Kupferacetat, 100 Wasser, 1 Essigsäure. Glykose bewirkt in der Kälte, schneller beim Erhitzen Reduction; Dextrin, Rohrzucker und Milchsucker reduciren die Lösung nicht. Dieselbe dient auch zur Unterscheidung von Glykose und Lactose im Harn.

**Barreswil's Reagens auf Glykose** entspricht der *Fehling'schen* Lösung, enthält aber statt Natronlauge Kalilauge.

**Basoletto's Reaction.** Eine Mischung gleicher Raumtheile Sesamöl und einer 2%igen Lösung von Rohrzucker in Salzsäure 1,124 giebt in der Kälte oder schneller beim Erwärmen Rothfärbung. Mit Glykose und Lactose tritt die Färbung nur ein, wenn dieselben mit der Salzsäure gekocht und wieder völlig erkaltet sind. Vergl. *Baudouin's* Probe.

**Baudouin's Probe auf Sesamöl.** 0,1 g Zucker werden in 10 cc Salzsäure 1,18 gelöst und mit einem Vol. dieser Lösung 2 Vol. des zu prüfenden Oeles geschüttelt. Bei Anwesenheit von Sesamöl ist das Oel nach dem Absetzen kirschroth gefärbt. — Ausführung der Probe nach *Lewin*; 0,5 g feiner Zucker werden in einem Reagensglase mit 2 cc Oel übergossen, darauf lässt man vorsichtig 1 cc Salzsäure 1,18 an den Wänden des Glases herabfließen. Nach 1 bis 5 Minuten erscheint bei Gegenwart von Sesamöl eine rosagefärbte Zone. — Nach *Millian* ist die *Baudouin'sche* Reaction schärfer, wenn sie mit den freien, gut getrockneten Fettsäuren, welche aus dem zu prüfenden Oel dargestellt werden, ausgeführt wird. — *Villavecchia* und *Fabris* (s. d.) ersetzen Zucker durch Furfurol. Vergl. ferner *Carlinfanti*, *Gassend*.

**Baumann's Reagens auf mehrwerthige Alkohole und Diamine** ist Benzoylchlorid, mit welchem dieselben beim Schütteln der mit Natronlauge versetzten wässrigen Lösung unlösliche Benzoylverbindungen bilden. Kann zum Nachweis des Glycerins, der Kohlehydrate, verschiedener Bacterienstoffproducte im Harn verwendet werden.

**Bayer's Reaction auf Indol.** Indollösung giebt auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure und schwacher Kaliumnitritlösung rothe Färbung bez. Fällung.

**Beale's Kreosotmischung als Einschlussflüssigkeit für mikroskopische Präparate.** Man mischt 180 g Methylalkohol mit 11 g Kreosot, setzt soviel pulverisirte Kreide zu, dass sich ein dicker Brei bildet, lässt sodann unter fortwährendem Reiben 1920 g Wasser zufließen, fügt einige Kampherstücken hinzu und filtrirt nach mehrwöchigem Stehen.

**Bechl's Probe auf Cottonöl.** Beim Erwärmen mit alkoholisch-ätherischer Silberlösung giebt Cottonöl (eventuell unter Zusatz von Colza-Oel) eine braunrothe Färbung, Olivenöl und andere Oele bleiben hierbei ungefärbt. Nach Vorschrift der Jahresversammlung Schweiz. Anal. Chemiker 1896 dient zur Ausführung folgendes Reagens: 1 g Silbernitrat in 5 cc Wasser gelöst, dazu 200 cc Alkohol, 20 cc Aether und 1 cc Salpetersäure 1,4 zugefügt. Zur Prüfung auf Cottonöl werden 10 cc Fett und 3 cc Reagens gemischt und im kochenden Wasserbade 10 Minuten erhitzt. Bei Gegenwart von Cottonöl erfolgt Braun- bis Schwarzfärbung. Vergl. *Millian's* Reaction.

**Becker's Reaction auf Pikrotoxin:** Das Alkaloid reducirt *Fehling'sche* Lösung in gelinder Wärme.

**Behrens' Probe auf fette Oele.** Beim Behandeln einer Mischung gleicher Theile Schwefelsäure 1,835 bis 1,84 und Salpetersäure 1,3 zeigen verschiedene Oele verschiedenes Verhalten. Sesamöl giebt eine grüne Färbung.

**Beilsenhirz's Reaction auf Anilin.** Eine Lösung von Anilin in conc. Schwefelsäure nimmt durch ein Körnchen Kaliumdichromat zuerst eine rothe, dann eine blaue bald verschwindende Färbung an.

**Berthelot's Alkoholreaction.** Schüttelt man eine verdünnt alkoholische Flüssigkeit mit einigen Tropfen Benzoylchlorid und Natronlauge, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, so tritt der eigenartige Geruch des Benzoesäureäthylesters auf.

**Berzelius' Nachweis des Albumins.** Metaphosphorsäure fällt in concentrirter frisch bereiteter Lösung alle Eiweisskörper (mit Ausnahme von Pepton) aus ihrer wässerigen Lösung.

**Bettendorfs Arsennachweis.** Eine Auflösung von Zinnchlorür in conc. Salzsäure (1,19) giebt beim Erwärmen mit einer Auflösung von Arsensäure oder Arsenigsäure in starker Salzsäure braune Trübung bis Niederschlag von metallischem Arsen und Zinn. Anwesenheit von viel Schwefelsäure, von oxydirenden und von organischen Substanzen stört die Reaction.

**Bieber's Reagens** besteht aus gleichen Theilen conc. Schwefelsäure, rother Salpetersäure und Wasser.

**Biel's Cocainprobe.** Wird die Lösung von 0,1 g Cocainsalz in 1 cc conc. Schwefelsäure mehrere Minuten im Wasserbad erhitzt, so entsteht auf Zusatz einiger Cubikcentimeter Wasser eine weisse, krystallinische Ausscheidung von Benzoesäure.

**Biltz'sche Probe** auf Natriummono- und bicarbonat. Dieselben geben bei Einwirkung auf Quecksilberchlorid unter bestimmten Verhältnissen weissen bez. braunen Niederschlag.

**Bischoff's Reaction** auf Gallensäuren. Dieselben geben beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Rohrzucker Rothfärbung; s. *Pettenkofer*; *Strassburg*.

**Bischoff's Butterschmelzprobe** s. *Drouot's Probe*.

**Boas' Reagens** ist Tropaeolinlösung bez. -Papier.

**Bodde's Reaction** zur Unterscheidung von Resorcin und Phenol, Benzoësäure, Salicylsäure. Resorcinlösung giebt mit Natriumhypochlorit violette Färbung, die in gelb übergeht, mit mehr Hypochlorit und beim Erwärmen entsteht gelbrothe bis braune Färbung. Wird vor Zusatz des Hypochlorits Ammoniak zugefügt, so entsteht zuerst Violett, dann Gelbfärbung, beim Kochen wird die Flüssigkeit dunkelgrün. — Phenol, Salicylsäure, Benzoësäure geben mit Hypochlorit nur beim Erwärmen schwach gelbe Färbung, bei vorherigem Ammoniakzusatz werden die Carbonsäuren nicht gefärbt, Phenol giebt grünlichblaue Färbung.

**Bödecker's Probe** auf Eiweiss. In einer mit Essigsäure angesäuerten, Eiweiss enthaltenden Flüssigkeit (Harn) entsteht durch Kaliumferrocyanid eine Trübung oder ein flockiger Niederschlag.

**Böttger's** (auch *Böttcher's*) **Probe** auf Glykose. Eine verdünnte Glykoselösung (oder zuckerhaltiger Harn) wird mit einer Lösung von Natriumcarbonat und mit etwas Wismutsubnitrat oder Wismutoxydhydrat gekocht. Durch Reduction findet eine Schwärzung des weissen Niederschlages statt. Nach *Krüger* bereitet man ein haltbares Reagens durch Erwärmen von 15 Wismutnitrat, 15 Weinsäure, 75 Wasser, Zusatz der zur Lösung erforderlichen Menge Kalilauge und sodann etwas Glycerins.

**Böttger's Probe** auf rothen Weinfarbstoff besteht im Zusatz von conc. Kupfersulfatlösung (1 Vol.) zu dem auf das Zehnfache verdünnten Weine (3 Vol.). Reiner Rothwein wird hierbei entfärbt. Nicht vergorener Wein, sowie Farbstoffe von Heidelbeeren, Malven, Kirschen und Fuchsin sollen unverändert bleiben oder violett werden.

**Böttger's Reagens** auf Ozon. Mit säurefreier Goldchloridlösung getränkte Filtrirpapierstreifen werden durch Ozon violett gefärbt. Ein früher von *Böttger* vorgeschlagenes Reagenspapier enthielt Thalliumhydroxyd, welches durch Ozon gebräunt wird.

**Böttger's Probe** auf Zuckergehalt des Glycerins. 5 Tropfen Glycerin werden mit 100 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure 1,3 und 0,03 bis 0,04 Ammonmolybdat zum Kochen erhitzt. Bei Gegenwart von Zucker erfolgt intensive Blaufärbung.

**Böttger's Reagens** auf Wasserstoffsuperoxyd. Setzt man einer Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Flüssigkeit Jodkadmiumstärkekleister und sehr wenig Ferrosulfat zu, so tritt die blaue Färbung von Jodstärke auf. (Auch als *Schönbein's Reaction* bezeichnet.)

**Börnstein's Probe** auf Saccharin. Die zu prüfende Substanz wird mit



Aether ausgeschüttelt. Das Extract wird, nach Abdestilliren des Aethers, mit Resorcin und conc. Schwefelsäure erhitzt. Bei Gegenwart von Saccharin tritt beim Uebersättigen der Schmelze mit Natronlauge starke Fluorescenz auf. Nach *Hooker* geben auch andere Substanzen, z. B. Bernsteinsäure, diese Reaction.

**Bohlig's Reagens auf Ammoniak.** I. Lösung von 1 Quecksilberchlorid in 30 Wasser. II. Lösung von 1 Kaliumcarbonat in 50 Wasser. Freies und an Kohlensäure gebundenes Ammoniak geben mit Lösung I eine weisse Trübung; tritt letztere erst auf ferneren Zusatz von Lösung II ein, so ist Ammoniak an andere Säuren gebunden zugegen.

**Bonastre's Reaction auf Myrrha.** Filtrirpapierstreifen werden mit einer alkoholischen Myrrhenlösung getränkt und nach dem Trocknen mit Salpetersäure betupft. Wenn echte Myrrha vorlag, so entsteht eine violette Färbung.

**Bornträger's Aloëreaction.** Ein alkoholischer Auszug von Aloë wird mit Benzin geschüttelt und die vom Alkohol getrennte Benzinlösung mit wenig starker Ammoniakflüssigkeit unter Schütteln schwach erwärmt. Aloë (ebenso auch andere Stoffe wie Rheum, Curcuma, Gallae, Catechu) bewirken Violettfärbung der Ammoniakflüssigkeit.

**Bouchardat's Reagens auf Alkaloide (Jodjodkalium).** 10 g Jod und 20 g Kaliumjodid gelöst in 500 g Wasser. Gibt mit den meisten Alkaloiden in wässriger Lösung rothbraune Niederschläge.

**Boudard's Probe zur Unterscheidung fetter Oele.** Man mischt die Oele mit Salpetersäure 1,45 bis 1,50. — Bei echtem Leberthran tritt nach und nach carminrothe Färbung ein.

**Boudet's Reagens für fette Oele** ist rauchende Salpetersäure. Olivenöl wird bei Zusatz von 5% derselben fest; s. *Barbot*.

**Brand's Reaction auf Chinin und Chinidin.** Die Salze beider Alkaloide geben mit wenig Chlorwasser verrieben beim Zusatz von Ammoniak grüne Färbung (Thalleiochinreaction). Wird der Alkaloidlösung nach Zusatz geringen Ueberschusses an Chlorwasser tropfenweise Ammoniak zugefügt, so scheiden sich zuerst grüne Flocken ab, die sich im Ueberschuss des Ammoniaks mit grüner Farbe lösen.

**Brand's Probe auf Fluor im Biere.** Modification der *Nivière'schen* Probe (s. d.), derart, dass das Fluor im Niederschlage durch die Aetzwirkung des mit Schwefelsäure entwickelten Fluorwasserstoffs nachgewiesen wird. Näheres Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1895, 317; Jahresber. der Ph. 1895.

**Bräutigam-Edelmann'sche Prüfung auf Pferdefleisch.** 50 g des zu prüfenden Fleisches werden mit 200 g Wasser 1 Stunde gekocht; die filtrirte Brühe dampft man auf die Hälfte ein und überschichtet die Flüssigkeit nach Entfernung von Eiweiss mittels verdünnter Salpetersäure, mit Jodwasser. Pferdefleisch liefert hierbei in Folge des hohen Glykogengehalts eine burgunderrothe Zone. Störend wirken Stärke und Dextrin, ersteres erzeugt blaue, letzteres rothe Färbung.

**Braun's Probe auf Glykose.** Glykoselösung giebt beim Erhitzen mit einigen Tropfen Pikrinsäurelösung (1:250) eine tiefrothe Färbung.

**Braun's Salpetersäurereaction.** Auf Zufügen von wenig Anilinsulfat und hierauf von concentrirter Schwefelsäure zur Lösung eines Nitrats (bez. freier Salpetersäure) tritt blauviolette Färbung auf.

**Brouardel und Boutmy's Reaction zur Unterscheidung von Ptomainen und Pflanzenalkaloiden.** I. Ptomaine geben mit Kaliumferricyanid und Eisenchlorid eine blaue Färbung. II. Schreibt man mittels Gänsefeder mit dem Alkaloid auf photographisches Bromsilberpapier, lässt  $\frac{1}{2}$  Stunde vor Licht geschützt liegen und entwickelt sodann mit Thiosulfat, so erscheinen bei Ptomainen die Schriftzüge schwarz, bei Pflanzenalkaloiden nicht. (Auch Morphinum [vergl. *Kieffer's* Reaction] giebt die Reaction I; überhaupt dürften obige Proben, welche nur auf der reducirenden Wirkung der Ptomaine beruhen, nicht sehr charakteristisch sein.)

**Brücke's Reaction auf Gallenfarbstoffe** siehe *Gmelin's* Reaction.

**Brücke's Biuretreaction auf Eiweissstoffe.** Eiweisscoagulum nimmt schön violette Färbung an, wenn es zuerst mit verdünnter Kupfersulfatlösung getränkt, und nachdem der Ueberschuss der Lösung entfernt ist, mit verdünnter Natronlauge behandelt wird. Vergl. *Ross's Biuretreaction.*

**Brücke's Reagens auf Glykose.** 5,5 g feuchtes frischgefalltes Wismutsubnitrat werden mit einer Lösung von 30 g Kaliumjodid in 150 g Wasser 10 Minuten lang gekocht, dann 5 g 25%ige Salzsäure zugesetzt. Glykose, Harnzucker bewirken in der Wärme durch Reduction Braun- bis Schwarzfärbung.

**Brullé's Prüfung des Olivenöls auf fremde (Cottonseed-) Oele.** 10 cc Oel werden mit 0,1 Albuminpulver und 20 cc Salpetersäure gekocht. Sobald alles Albumin gelöst ist, wird echtes Oel fast farblos und nach Erkalten trübe strohfarben gelb. Nach 24 Stunden ist es fest und von gleicher Farbe. Bei Gegenwart von Cottonöl schlägt die Farbe bei der Lösung des Albumins von orange zu braunroth um und gewöhnlich tritt kein Festwerden ein.

**Brunner's Reaction auf Glykoside.** Dieselben geben beim Erhitzen mit Galle und Schwefelsäure rothe Färbung (umgekehrte *Pettenkofer'sche Reaction*).

**Buckingham's Reagens auf Alkaloide** ist eine frisch bereitete Lösung von 1 g Ammonmolybdat in 16 g concentrirter reiner Schwefelsäure, hergestellt durch Erwärmen, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Das Reagens giebt mit Alkaloiden verschieden gefärbte Niederschläge. Vergl. *Hager, Pharm. Praxis I, 204.*

**Cailletet's Reagens für fette Oele** ist eine Mischung von Phosphorsäure (1,44) 12 Th., Schwefelsäure (1,84) 7 Th., Salpetersäure (1,37) 10 Th. Nach anderer Quelle eine mit Salpetrigsäure gesättigte Salpetersäure.

**Cailletet's Prüfung auf Kupfergehalt in Oelen** besteht darin, dass 10 cc Oel mit einer Lösung von 0,1 Pyrogallussäure in 5 cc Aether geschüttelt werden. Bei Gegenwart von Kupfer tritt Braunfärbung und Trübung ein.

**Campani's Reagens auf Glykose** ist eine Mischung einer concentrirten Bleiacetatlösung mit einer verdünnten Kupferacetatlösung. Rohrzucker verändert diese Lösung nicht, Glykose reducirt das Kupfersalz.

**Capozzuoli's Reagens auf Zucker** ist eine Fällung von Eisenoxydhydrat mit einem Ueberschuss von Aetzkali. Enthält die Lösung, in welcher die Fällung bewirkt wurde, Zucker, so bildet sich bei 24 stündigem Stehen an der obersten Schicht des Niederschlages ein dunkelorange gelber Ring.

**Capranika's Prüfung auf Gallenfarbstoffe.** Der Harn wird mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoff tritt Grünfärbung ein und beim Schütteln mit Salzsäure geht die grüne Farbe auf die Säure über.

**Carlinfanti's Modification der Baudouin'schen Probe (s. d.).** Nach dem Schütteln des Oeles mit zuckerhaltiger Salzsäure wird absetzen gelassen. Die Salzsäure erscheint bei Gegenwart von Sesamöl purpurroth; diese Färbung bleibt auch beim Verdünnen mit drei Theilen Wasser bestehen, während ähnliche bei reinen Olivenölen auftretende Färbungen hierbei verschwinden.

**Carpéné's Gerbstoffreagens (speciell im Wein)** ist eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Zinkacetat in 5%igem Ammoniak, durch welche in tanninhaltenen Lösungen eine Fällung bewirkt wird.

**Castle's Reagens auf Brom und Jod** ist Dichlorbenzolsulfonamid. Dasselbe wird in Substanz oder in Chloroform gelöst der zu prüfenden Lösung zugesetzt. Aus Jod- und Brommetallen werden die Halogene wie durch freies Chlor ausgetrieben und können durch die Färbung, welche sie Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ertheilen, erkannt werden.

**Cazenouve's Probe auf Theerfarbstoffe in Weinen.** Das Filtrat der mit gelbem Quecksilber geschüttelten Proben ist bei Naturweinen farblos, bei Anwesenheit von Theerfarbstoffen deutlich gefärbt.

**Christen'sche Eiweissreaction.** Gerbsäure erzeugt in Eiweisslösung eine Trübung bez. Fällung.

**Clarus' Reagens auf Solanin** ist Chromsäurelösung, mit welcher dasselbe eine himmelblaue Färbung giebt.

**Conrad's Reaction auf Rohrzucker** (im Milchzucker). 1 g Milchzucker wird in 10 cc Wasser gelöst, 0,1 g Resorcin und 1 cc Salzsäure zugefügt und 5 Minuten gekocht. Ist Rohrzucker zugegen, so tritt Röthung ein.

**Contejean's Prüfung auf freie Salzsäure im Magensaft.** Ein Tropfen Magensaft wird mit Kobalhydrocarbonat im Uhrglase erwärmt. War Salzsäure zugegen, so hat sich Kobaltchlorür gebildet, welches die Lösung beim Verdampfen blau färbt.

**Cotton's Phenolreaction s. Lex' Reaction.**

**Crace-Calvert's Reactionen der fetten Oele.** Man beobachtet die Farbenveränderungen, welche die Oele bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure bestimmter Concentration, mit Phosphorsäure und mit Königswasser erleiden, ferner die Veränderungen in Farbe und Consistenz beim Kochen der frischen oder der mit Säure behandelten Oele mit Natronlauge. Näheres *Benedikt*, Analyse der Fette, II. Aufl., 307.

**Creuse's Probe auf Salicin im Chinin.** Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure geben mit Chinin keine Veränderung, bei Gegenwart von Salicin tritt Geruch nach Salicylaldehyd auf.

**Crouzel's Prüfung von Vaseline auf pflanzliche und thierische Oele.** Beim Verreiben mit Permanganatlösung tritt, falls solche Beimengungen vorhanden, Braunfärbung ein.

**Cripps' und Dymond's Aloëreactionen.** 0,05 g Aloë oder entsprechender Verdampfungsrückstand werden mit 16 Tropfen concentrirter Schwefelsäure verrieben, dann 4 Tropfen Salpetersäure 1,4 und 30 g Wasser zugesetzt. Es entsteht orange bis carminrothe Färbung, welche auf Ammoniakzusatz dunkler bis tief weinroth wird. (Rheum, Senna, Frangula stören die Reaction.) — Alle Aloine werden durch Eisenchlorid oder Bleiacetat gefällt. Barbaloin und Nataloin werden durch kalte Salpetersäure carminroth, Scacaloin und Curacaloin durch rauchende Salpetersäure roth gefärbt. — Barbaloin färbt sich, in 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Salpetersäure versetzt, etwas roth, Nataloin bei gleicher Behandlung blau.

**Dahlmann's Reagens zur Papierprüfung** ist eine stark verdünnte Lösung von Natriumgoldchlorid. Damit giebt gebleichte und ungebleichte Sulfatcellulose, Sulfatcellulose oder Natroncellulose rothbraune Färbung, Holzstoff gelbe, gebleichter Strohstoff keine Färbung.

**Danielewsky's Nachweis aromatischer Körper im Blut u. s. f.** Man setzt Azoreactif (Diazosulfanilsäure?) zu, säuert schwach mit Salzsäure an und macht dann alkalisch. Bei Gegenwart aromatischer Verbindungen tritt orangerothe Färbung ein.

**David's Alkoholesigsäure zur Fettsäureuntersuchung** besteht aus 300 cc 95%igen Alkohol und 220 cc einer Mischung von gleichen Volumen Eisessig und Wasser. Diese Flüssigkeit löst aus einem Fettsäuregemisch nur die flüssigen Oelsäuren heraus, während die festen Fettsäuren ungelöst bleiben.

**Davy's Arsenprobe s. Marsh's Arsenprobe.**

**Davy's Probe auf Phenol.** In concentrirter Schwefelsäure gelöste Molybdänsäure giebt mit Phenol eine violette Färbung.

**Day's Probe auf Eiter.** Blaue Färbung beim Zusatz von 1 bis 2 Tropfen oxydirter (alter oder mit Luft geschüttelter) Guajakharzinctur zum Harn zeigt Eiter an.

**Deiss' Modification von Labiche's Reaction auf Cottonöl (s. d.).**

**Delf's Alkaloidreagens s. Mayer's Reagens.**

**Denigès' Reagentien zum Nachweis von Salpetrigsäure:**

1. a) Phenol 1 g, Schwefelsäure 4 cc, Wasser 100 cc. b) Quecksilberoxyd 3,5 g, Eisessig 20 cc, Wasser 100 cc werden gelöst, dann  $\frac{1}{2}$  cc Schwefelsäure zugefügt und filtrirt. — Gleiche Volumina a und b werden gemischt, zum Sieden erhitzt und 1 bis 2 Tropfen der Probelösung zu-

gesetzt. Bei Anwesenheit von Nitrit rothe Färbung. Dieses Reagens ist die Umkehrung von *Plugge's* Phenolreaction (s. d.) und ist auch von diesem Autor zuerst angegeben worden.

2. 2 cc Anilin in 40 cc Eisessig gelöst und mit Wasser auf 100 cc verdünnt. — 5 cc dieser Lösung werden mit entsprechender Menge der zu prüfenden Flüssigkeit (1 Tropfen bis 10 cc je nach Concentration) gekocht. Bei Gegenwart von Nitrit strohgelbe-orange Färbung, die beim Ansäuern in Roth übergeht.

3. Resorcin 1 g, Wasser 100 cc, Schwefelsäure 10 Tropfen. — Man schüttelt 4 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit, 2 cc reine Schwefelsäure, 5 Tropfen Resorcinlösung. Salpetrige Säure ruft carminrothe oder blauviolette Färbung hervor.

*Demigès'* Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd. 1 cc einer 10%igen wässerigen Ammonmolybdatlösung gemischt mit 1 cc concentrirter Schwefelsäure. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt mit diesem Reagens intensiv gelbe Färbung.

*Desbassin's* Reaction auf Salpetersäure siehe *Richmont's* Reaction.

*Denbner's* Reaction auf Gallenfarbstoff siehe *Gmelin's* Reaction.

*De Vry's* Herapathitreagens auf Chinin. 8 Th. Chinoidinsulfat werden in 8 Th. 5%iger wässriger Schwefelsäure gelöst, vorsichtig mit Jodlösung (1 Jod, 2 Kaliumjodid, 100 Wasser) ausgefällt, der durch Erwärmen harzig gewordene Niederschlag gewaschen, getrocknet, in der sechsfachen Menge 92 bis 94%igen Alkohols gelöst, filtrirt, verdampft und der Rückstand in der fünffachen Menge Alkohol gelöst. Diese Flüssigkeit giebt mit Chininsulfatlösungen Niederschläge von jodschwefelsaurem Chinin.

*De Vry's* Chininprobe (Chromatprobe). 1 g Chinin wird in 45 cc kochendem Wasser gelöst, 2,5 g neutrales Kaliumchromat zugefügt, auf 15° abgekühlt und nach einer Stunde vom auskrystallisirten Chininchromat abfiltrirt. Zu 10 cc des Filtrats fügt man 1 Tropfen Natronlauge bez. so viel, dass die Flüssigkeit Phenolphthaleinpapier röthet. War das Chinin frei von Nebenalkaloiden, so bleibt die Lösung, auch beim Erwärmen, klar; andernfalls tritt Trübung ein.

*Dietrich's* Reaction auf Harnsäure. Fügt man zu Harnsäurelösung eine bromhaltige Lösung von Natriumhypochlorit, so tritt eine wenig beständige rosenrothe Färbung auf.

*Di Vetere's* Nachweis von Ricinusöl im Olivenöl. Beim Schütteln der Oelprobe mit concentrirter Salzsäure bilden sich bei Anwesenheit von Ricinusöl drei Schichten.

*Dobbin's* Reagens auf Alkalihydrat ist eine mit Ammoniumchlorid versetzte Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodidlösung. Alkalihydrat (auch Ammoniak) giebt damit je nach der vorhandenen Menge eine gelbe bis röthlichbraune Färbung bez. Niederschlag. Zur Herstellung des Reagens mischt man eine Lösung von 5 g Kaliumjodid mit einer Quecksilberchloridlösung, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht. Man filtrirt von diesem ab, setzt 1 g Ammoniumchlorid zu und versetzt mit so viel verdünnter Natronlauge, bis wieder bleibende Fällung eintritt. Das nun erhaltene Filtrat wird auf 1 Liter verdünnt. — Das Reagens eignet sich zum Nachweis von Spuren freien Alkalis im Kalium- und Natriumcarbonat.

*Donath's* Probe auf Stickstoffgehalt. 0,05 g Substanz wird mit 1 g Kaliumpermanganat und 20 cc reiner gesättigter Kalilauge zum Kochen erhitzt, wenn nöthig mehr Permanganat bis zur bleibenden Färbung zugefügt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, durch etwas Alkohol der Ueberschuss an Permanganat zerstört, vom Niederschlag abfiltrirt und im Filtrat in bekannter Weise auf Salpetersäure geprüft.

*Donné's* Eiterprobe (im Harn). Man bringt zu dem Harnsediment, welches durch Absitzen in hohem Spitzglase und Abgießen der überstehenden Flüssigkeit erhalten wird, ein Stückchen Kalihydrat und rührt um. Eiter wird hierdurch grünlich gefärbt und gelatinirt zur klumpigen Masse; Schleimsediment wird bei dieser Behandlung bis auf flockige Ausscheidung gelöst.

**Dragendorff's Reagens auf Alkaloide** (Kaliumwismutjodid). Wismutjodid wird mit Kaliumjodidlösung erhitzt, heiss filtrirt und der Lösung ein gleiches Volumen einer kalt gesättigten Kaliumjodidlösung zugesetzt. Die concentrirte Lösung ist haltbar, die verdünnte nicht. Nach *Frohn* verfährt man zur Darstellung so, dass man 1,5 g frisch gefälltes Wismutsubnitrat in 20 g Wasser vertheilt, zum Kochen erhitzt, 7 g Kaliumjodid und 20 Tropfen Salzsäure zusetzt. Das Reagens giebt mit Alkaloidlösungen, aber auch mit Eiweiss-substanzen, rothbraune Niederschläge. Vergl. *Mangini's* und *Thresh's* Reagens.

**Dragendorff's Prüfung auf Alkoholgehalt ätherischer Oele.** Bringt man zu dem zu prüfenden Oel etwas metallisches Natrium, so tritt bei Gegenwart von Alkohol Wasserstoffentwicklung und Braunfärbung ein.

**Dragendorff's Prüfung auf Gallenfarbstoffe s. Gmelin's Probe.**

**Drechsel's Reaction auf Gallensäuren s. Pettenkofer's Reaction.**

**Drouot's Probe auf Margarin in Butter.** Die Probe wird geschmolzen. Butter erscheint durchsichtig, Margarin trübe. *Bischoff* gab neuerdings einen Apparat zur Ausführung der Prüfung an, ebenso *Jahr*, welcher das Verhalten des geschmolzenen Fettes beim Schütteln mit warmem Wasser beobachten lässt, wobei Margarin sich rasch vom Wasser trennt, während Butter vollständig emulgirt. Näheres s. Ph. C. 37, 43.

**Dudley's Reagens auf Glykose.** Wismutsubnitrat wird in wenig Salpetersäure gelöst, der Lösung die gleiche Menge Essigsäure zugesetzt und mit Wasser auf das Zehnfache verdünnt. Der zu prüfende Harn wird alkalisch gemacht, einige Tropfen des Reagens zugefügt und 20 bis 30 Sekunden gekocht. Bei Gegenwart von Glykose bildet sich durch Reduction eine schwarze Fällung. Vergl. *Almén's*, *Böttger's* Proben.

**Duflos' Anilinreaction.** Mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Bleisuperoxyd giebt Anilin eine grüne Färbung.

**Dupasquier's Reagens auf organische Substanz im Wasser** ist eine wässrige Lösung von Goldchlorid. Bei Gegenwart organischer Substanzen tritt beim Kochen mit dem Reagens durch Reduction blauviolette Färbung oder Abscheidung eines Goldspiegels ein.

**Eboli's Prüfung auf Cantharidin.** Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure erhitzt und Kaliumdichromat zugefügt. Bei Gegenwart von Cantharidin entsteht eine schön grüne Färbung.

**Ehrlich's Diazoreaction** ist die Reaction mit Diazobenzolsulfosäure auf pathologisch veränderten Harn. *Pentzoldt* (s. d.) benützte die Reaction zum Nachweis von Glykose (unter Zusatz von Kali), *Ehrlich* und Andere zur Diagnose verschiedener Krankheiten (Zusatz von Ammoniak), insbesondere zum Nachweis von Gallenfarbstoff. Die Ausführungsvorschriften differiren erheblich. Das Reagens wird stets frisch bereitet, z. B. nach folgender Vorschrift: a. Sulfanilsäure 5, Salzsäure 50, dest. Wasser 1000; b. Natriumnitrit 0,5, Wasser 100. Zum Gebrauch versetzt man 250 cc Lösung a mit 6 cc Lösung b. — Nach neueren Angaben wird eine Diazobenzolsulfosäurelösung 1:60 als *Ehrlich's* Reagens verwendet. — Die Prüfung des Harns erfolgt in verschiedener Weise: I. Man vermischt gleiche Theile Harn und Reagens und setzt  $\frac{1}{2}$  Volumen Ammoniak hinzu. Bei Typhen, Pneumonie, Masern färbt sich die Flüssigkeit roth, die Färbung ist besonders am Schaum beim Schütteln deutlich zu erkennen. — II. Nach *Charité's* Annalen 1886 wird zum Nachweis von Gallenfarbstoff das *Ehrlich's*che Reagens dem mit gleichem Volumen verdünnter Essigsäure vermischten Harn zugesetzt. Die entstehende dunkle Farbe geht auf Zusatz von Säure, besonders Eisessig, in Violet über. — III. Der auf Gallenfarbstoff zu prüfende Harn wird mit Chloroform ausgeschüttelt, zur Chloroformlösung 1 bis 2 Volumen *Ehrlich's* Reagens und so viel Alkohol zugesetzt, dass die Mischung homogen wird. Ist Bilirubin vorhanden, so tritt Rothfärbung ein, welche bei vorsichtigem Zusatz concentrirter Salzsäure durch Violet in Blau übergeht. Lässt man hierzu Kalilauge fließen, so entstehen drei Zonen, eine untere grünblaue, eine obere reinblaue, dazwischen ein rother Streifen.

**Ehrlich's Gentianaviolettlösung zur Bacterienfärbung** wird hergestellt,

indem man 4 cc Anilin mit 100 cc destillirtem Wasser schüttelt und durch ein feuchtes Filter vom ungelösten Anilin abgiesst. Zum Filtrat setzt man 11 cc einer concentrirten alkoholischen Lösung von Gentianaviolett unter Umschütteln zu und lässt 24 Stunden absetzen.

**Einbrodt's Reagens** auf Ammonsalze ist eine mittels Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemachte Lösung von Quecksilberchlorid. Mit Ammonsalzen giebt dieselbe eine weisse Trübung oder Niederschlag.

**Einhorn's Prüfung** auf Zuckergehalt im Harn mittels der Gährungsmethode. Das Auftreten von Kohlensäure bei der Behandlung des Harns mit Hefe dient als sicheres Kennzeichen der Gegenwart von Glykose im Harn. *Einhorn* und Andere (s. *Arndt*) construirten für diesen Nachweis besondere Gährungssaccharometer, die genaue quantitative Bestimmungen gestatten.

**Erdmann's Reagens** auf Alkaloide. Man mischt 6 Tropfen Salpetersäure 1,25 mit 100 cc Wasser und lässt von dieser Mischung 10 Tropfen zu 20 cc reiner concentrirter Schwefelsäure fließen. Nach anderer Angabe verdünnt man 10 Tropfen Salpetersäure 1,185 mit 20 cc Wasser und giebt hiervon 20 Tropfen zu 40 cc reiner concentrirter Schwefelsäure. Auf 1 bis 2 mg des trocknen Alkaloïds, in einem Uhrgläschen auf weisses Papier gestellt, oder in einem weissen Porzellanschälchen, gießt man 1 cc des Reagens und lässt bei 18 bis 22° C.  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Ueber die hierbei beobachteten Farbenreactionen vgl. *Hager*, Pharm. Praxis I, 208.

**Erlicki'sche Flüssigkeit**, eine Härtingsflüssigkeit für mikroskopische Präparate, enthält 2,5 g Kaliumdichromat und 0,5 g Kupfersulfat in 100 cc Wasser.

**Errera's Lösung** zur Extraction von Alkaloïden ist alkoholische 5 %ig. Weinsäurelösung.

**Esbach's Reagens** auf Eiweiss ist eine Lösung von 10 g Pikrinsäure und 20 g Citronensäure in 1 Liter Wasser. In eiweisshaltigen Flüssigkeiten (Harn) erzeugt das Reagens (eventuell nach Ansäuern mit Essigsäure) einen gelben Niederschlag. Die Menge des letzteren, im Albuminometer annähernd bestimmbar, kann auch zur quantitativen Prüfung dienen.

**Esbach's Ureometer** s. *Hüfner's* Reagens.

**Eykman's Phenolreaction.** Eine sehr verdünnte Phenollösung giebt nach Zusatz einiger Tropfen Spiritus Aetheris nitrosi beim Ueberschichten über concentrirte Schwefelsäure eine rothe Zonenreaction.

**Farrant'sche Flüssigkeit**, ein Conservierungsmittel für mikroskopische Präparate, besteht aus 1 Th. Gummi arabicum, 1 Th. Glycerin und 1 Th. concentr. wässriger Lösung von Arseniger Säure.

**Faure's Probe** auf echten Weinfarbstoff. Werden 2 cc Rothwein mit 10 Tropfen einer 2 %ig. Tanninlösung und 6 Tropfen einer 2 %ig. Gelatine-lösung versetzt, so wird der Weinfarbstoff vollständig ausgefällt, während Theerfarben in Lösung bleiben.

**Fehling's Lösung** zur Bestimmung der Zuckerarten und als Reagens auf andere reducirende Körper. Wird zum Gebrauch aus folgenden beiden Lösungen zu gleichen Volumtheilen gemischt. I. 34,639 g krystallisirtes, nicht verwittertes Kupfersulfat in Wasser gelöst und auf 500 cc verdünnt. II. 173 g krystallisirtes Seignettesalz werden nebst 50 g festen Aetznatrons mit Wasser zu 500 cc gelöst. — Das mit 5 Th. Wasser verdünnte Reagens wird zum Kochen erhitzt und die etwa 1 %ig. Zuckerlösung eingetropfet, wobei unter Entfärbung der Lösung Abscheidung von rothem Kupfer oxydul eintritt. 10 cc *Fehling'scher* Lösung werden durch 0,05 g Harn- oder Traubenzucker, 0,067 g Milchzucker, 0,0475 g Rohrzucker und 0,045 g Dextrin oder Stärke reducirt, wobei die drei letztgenannten vorher durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure invertirt sein müssen. Zu beachten ist, dass auch viele andere Körper, ebenso wie die Zuckerarten, *Fehling'sche* Lösung reduciren. — Nach älterer Vorschrift wurde *Fehling's* Lösung in einer Lösung angefertigt, musste aber dann stets zum Gebrauch frisch bereitet werden, da sie sich fertig gemischt nicht lange hält. Gleich oder ähnlich

wie *Fehling's* Reagens zusammengesetzte Flüssigkeiten sind *Barreswilt's*, *Frommherz's*, *Trommer's*, *Violette's* und *Worm-Müller's* Lösungen (s. d.).

*Fiebig's* Zuckerbestimmung mittels des Gährungsglucosometers s. *Einhorn*.

*Finkelburg's* Reagens auf Excremente bei Boden- und Wasseruntersuchungen ist eine alkalische Auflösung von Silberoxyd in Natriumthiosulfat. Wird excrementhaltige Substanz mit Salzsäure wenige Minuten gekocht, dann mit etwas Natron alkalisch gemacht und mit dem Reagens zum Kochen erhitzt, so bildet sich ein dunkelbraunrother Niederschlag, während die Lösung hellbraun gefärbt ist.

*Finkener's* Prüfung des Ricinusöls auf Zusätze. Man schüttelt 10 cc Oel mit 50 cc Alkohol vom spec. Gew. 0,829 bei 17,5°. Falls eine auch beim Erwärmen auf 20° nicht verschwindende Trübung entsteht, so sind mindestens 10% fremder Oele beigemischt.

*Filsinger's* Prüfung des Cacaoöls (modificirte Aetherprobe). 2 g des Oeles werden in einem graduirten Röhrchen mit 6 cc einer Mischung aus 4 Th. Aether 0,725 und 1 Th. Weingeist 0,810 geschüttelt und bei Seite gestellt. Reines Oel giebt eine auch bei 0° klar bleibende Lösung.

*Fischer's* Reagens ist Phenylhydrazin. Dasselbe giebt mit Aldehyden, Ketonen, Kohlehydraten schwer lösliche Condensationsproducte. Zur Prüfung von Harn auf Zucker erwärmt man 50 cc Harn mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 4 g Natriumacetat  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich das Phenylglykosazon ausscheidet. Durch Lösen desselben in Alkohol, Zusatz von Wasser und Verdampfen des Alkohols erhält man das Glykosazon in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 204 bis 205° C.

*Fleischl's* Probe auf Gallenfarbstoffe s. *Gmelin's* Probe.

*Fleitmann's* Arsenprobe s. *Marsh's* Arsenprobe.

*Flückiger's* Prüfung des Copaivabalsams auf Gurjunbalsam. Man löst den zu prüfenden Balsam in 20 Th. Schwefelkohlenstoff und schüttelt mit einem Tropfen einer erkalteten Mischung gleicher Theile Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei Gegenwart von Gurjunbalsam entsteht rothe oder violette Färbung.

*Flückiger's* Arsenprobe. Statt des Silbernitrats nach *Gutzeit* (s. d.) wird Sublimatlösung verwendet. Arsenwasserstoff erzeugt damit einen gelben Fleck, der mit Wasser etwas dunkler wird, gegen Alkohol aber beständig ist. Antimonwasserstoff ist in sehr verdünntem Zustande ohne Einwirkung, in etwas schwächerer Verdünnung erzeugt er braune Flecken, die beim Betupfen mit Alkohol verschwinden, wenn eine genügende Menge Sublimat auf das Papier gebracht war.

*Flückiger's* Reaction auf Chinin. Versetzt man Chininlösung mit Bromwasser und überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochinreaction), vgl. *Brand's* Reaction.

*Flückiger's* Reaction zur Unterscheidung der Naphthole. Werden 0,2 g Naphthol mit 0,2 g Quecksilberchlorid, 0,1 g Salpetersäure und 10 cc Wasser bei 100° geschüttelt, so entsteht mit  $\alpha$ -Naphthol nur eine geringe Menge scharlachrothen Niederschlags, während  $\beta$ -Naphthol bei gleicher Behandlung eine reichliche rothbraune Fällung liefert.

*Flückiger-Behrens's* Prüfung auf Sesamöl. 5 Tropfen Sesamöl erzeugen mit 5 Tropfen einer erkalteten Mischung gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser eine grüne Zone. Auf sofortigen Zusatz von 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff tritt eine obere grüne Schicht hervor, die sich langsamer entfärbt als die erste Färbung.

*Focke's* Prüfung auf Harnzucker s. *Trommer's* Reaction.

*Fokker's* Reaction zum Nachweis der Harnsäure. Wird harnsäurehaltiger Harn, der durch Sodazusatz alkalisch gemacht ist, mit Chlorammoniumlösung versetzt, so bildet sich das sehr schwer lösliche saure harnsaure Ammon. Die Probe dient auch, besonders in *Salkowski's* Modification, zur quantitativen Prüfung.

**Formanek's Alkaloidreactionen.** Verschiedene Alkaloide geben nach dem Eindampfen mit Salpetersäure (s. *Vitali*) charakteristische Farbenreactionen beim Behandeln mit Ammoniak und Alkalien. Näheres Pharm. Jahresber. 1895.

**Fraude's Alkaloidreagens** ist eine wässrige Lösung von Ueberchlorsäure von 1,13 bis 1,14 spec. Gew. Beim Kochen einer Spur des Alkaloids mit einigen Cubikcentimetern des Reagens färbt sich Aspidospermin fuchsinroth, Brucin madeirafarbig, Strychnin röthlichgelb.

**Fresenius' Phenolreaction.** Wird Phenol mit einer, Spuren freier Säure enthaltenden Mercuronitratlösung gekocht, so tritt unter Abscheidung metallischen Quecksilbers Geruch nach Salicylaldehyd auf. Vergl. *Plugge's* Phenolreaction.

**Fresenius' Nachweis der salpetrigen Säure** durch Destillation. Das zu untersuchende Wasser wird mit Essigsäure angesäuert und destillirt. Das Destillat wird in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung von Jodkaliumstärkekleister aufgefangan, wobei salpetrige Säure sich durch Bläuung zu erkennen giebt.

**Frey's Fuchsinlösung** zur Färbung mikroskopischer Präparate ist eine Lösung von 0,01 g krystallisirtem Fuchsin, 20 bis 25 Tropfen absolutem Alkohol und 15 cc Wasser.

**Fritsche's Reagens** ist Dinitroantrachinon. Dasselbe giebt mit vielen Kohlenwasserstoffen krystallinische Verbindungen.

**Fröhde's Reagens** auf Alkaloide ist eine frisch bereitete Lösung von 0,01 Natriumolybdat in 1 cc concentrirter Schwefelsäure (andere Angaben 0,01 g: 10 cc, auch 1 g: 10 cc). Mit Alkaloiden und Glykosiden giebt das Reagens charakteristische Färbungen. Näheres *Hager*, Pharm. Praxis I, 208. Proteine geben dunkelblaue Färbung.

**Fröhde's Blausäurereaction.** Wird ein Cyanid mit Natriumthiosulfat zusammengeschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und etwas Eisenchlorid zugefügt, so entsteht eine blutrothe Färbung.

**Frommherz' Lösung** zum Nachweis von Glykose besteht aus 41,76 g krystallisirtem Kupfersulfat, 20,88 g Kalumbitartrat und 10,44 g Aetzkali, gelöst zu 1 Liter. S. *Fehling's* Lösung.

**Fürbringer's Eiweissreagens** ist ein Gemenge des Doppelsalzes von Quecksilberchlorid und Natriumchlorid mit Citronensäure und Natriumchlorid. In eiweisshaltigem Harn entsteht durch das Reagens eine Trübung oder flockige Fällung. Da auch Harnsäure gefällt wird, so muss concentrirter Harn erst verdünnt werden. S. *Stüttgen's* Eiweisskapseln.

**Gabbet's Färbeflüssigkeit** für Tuberkelbacillen besteht aus 2 g Methylblau, 25 g concentrirter Schwefelsäure und 75 g Wasser.

**Gaglio's Nachweis von Quecksilberdämpfen** in der Luft. Man leitet die zu prüfende Luft durch eine Lösung von Palladiumchlorür (welches mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und mehrfach mit Salzsäure zur Trockne eingedampft worden ist) in 500 Th. Wasser. Ist Quecksilber zugegen, so entstehen durch Reduction der Lösung schwarze Flecken.

**Gallois' Probe auf Inosit** im Harn. Der von Harnzucker durch Gährung und von Eiweiss durch Kochen befreite Harn wird bis auf einen kleinen Rest eingedampft und ein Tropfen Mercuronitratlösung zugefügt. Bei Gegenwart von Inosit bleibt beim völligen Eindunsten ein gelber Rückstand, der sich beim Erwärmen roth färbt (Eiweiss färbt sich bei gleicher Behandlung rosa, Zucker schwarz; dieselben müssen daher vollständig entfernt sein.)

**Ganther's Blutreaction.** Wasserstoffsuperoxyd giebt mit geringster Menge Blut Entwicklung von Sauerstoff, wodurch eine Schaumbildung herbeigeführt wird. Andere thierische Substanzen zeigen dieselbe Erscheinung.

**Gardiner's Reagens** auf Gerbsäuren ist Ammoniummolybdatlösung, wodurch erstere gelb gefällt werden.

**Gassend's Modification der Boudouin'schen Reaction** (s. d.) auf Sesamöl besteht im Zusatz von Natriumbisulfatlösung, welche die bei echten Oliven-



ölen gelegentlich auftretende Färbung wegnehmen, dagegen die Sesamölfärbung unverändert lassen soll. Zu 15 cc Oel und 10 cc Zuckersäurelösung giebt man nach gutem Durchschütteln 2 bis 3 cc 10%ig. Bisulfatlösung und lässt 5 Minuten stehen. Ist dann noch Rothfärbung zu beobachten, so liegt sicher mit Sesamöl verfälschtes Oel vor.

Gautier's Gerbstofffällung geschieht durch Schütteln mit Cuprocarbonat und Zusatz von Alkohol oder mit wässriger Kupferacetatlösung 1:30.

Gautier's Reactif besteht aus 250 cc Natronlauge, 50 cc 3 %ig. Kupfervitriollösung und 700 cc Eisessig. Diese Mischung fällt Serumeiweiss aus seinen Lösungen, Eiereiweiss dagegen nicht.

Geissler's Reagenspapier auf Eiweiss ist Filtrirpapier, welches halb mit concentrirter Citronensäurelösung, halb mit 3 %ig. Sublimatlösung, welcher 12 bis 15 % Jodkalium zugesetzt sind, getränkt und dann getrocknet ist. Wird in eiweisshaltigem Harn erst ein Streifen Säurepapier, dann ein solcher des Quecksilberjodidjodkaliumpapiers gebracht, so scheidet sich ein Niederschlag ab. Concentrirter Harn muss verdünnt werden.

Geitel's Prüfung auf Neutralfett in freien Fettsäuren. Man löst 2 g der Fettsäuren in 15 cc heissem Alkohol und fügt 15 cc Ammoniak hinzu. Bei erheblicherem Gehalt an Neutralfett trübt sich die Mischung. Spuren Neutralfett weist man nach, indem man die alkoholisch-ammoniakalische Flüssigkeit mit kaltem Methylalkohol überschichtet. Bei Gegenwart von Fett bildet sich eine Trübung an der Berührungszone.

Geoghehan's Säurereaction. Alle anorganischen und organischen Säuren mit Ausnahme der Blausäure scheiden aus dem Doppelsalze von Quecksilbercyanid mit Jodkalium rothes Quecksilberoxyd ab.

Gerard's Probe auf Gallenfarbstoffe. Der Chloroformauszug des zu prüfenden Harns wird mit wenig einer verdünnten wässrigen Jodjodkaliumlösung versetzt. Fügt man nun etwas Kalilauge hinzu, so verschwindet die schwach röthliche Färbung des Chloroformauszugs und bei Gegenwart von Gallenfarbstoff färbt sich die Kalilauge grün.

Gerrard's Reagens auf Atropin und Hyoscyamin. Eine Lösung von 5 g Quecksilberchlorid in 95 g 50 %ig. Alkohol. Werden 2 cc derselben mit 0,001 g Atropin erwärmt, so entsteht ein rother Niederschlag. Hyoscyamin zeigt eine ähnliche Fällung. Homatropin wird nicht gefällt.

Giesel's Reaction auf Cocain. 5 cc der 1 %ig. Lösung von Cocain geben auf Zusatz von 2 cc gesättigter Kaliumpermanganatlösung einen violetten Niederschlag von Cocainpermanganat.

Girard's Reaction auf Theerfarbstoffe im Wein. Man setzt zu 20 cc des zu prüfenden Weines 4 cc 10 %ig. Kalilauge und 20 cc einer 5 %ig. Mercuriosulfatlösung, schüttelt und filtrirt. Naturwein liefert ein farbloses, künstlich gefärbter Wein ein rothes Filtrat.

Glaessner's Reactionen zur Unterscheidung der fetten Oele beruhen auf dem Verhalten der Oele zu rauchender Salpetersäure, concentrirter Schwefelsäure sowie zu Schwefelkohlenstoff. Näheres *Benedikt*, Analyse der Fette II, 309.

Gmelin's Salz ist Kaliumeisencyanid (rothes Blutlaugensalz).

Gmelin's Reaction auf Gallenfarbstoffe. Man überschichtet rauchende Salpetersäure mit dem zu prüfenden Harn. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen entstehen Zonenfärbungen, die durch Grün, Blau, Violett, Roth und Gelb verlaufen. Um die Reaction zu verschärfen, erzeugt man in dem Harn eine Fällung von Baryumsulfat, wodurch die Gallenfarbstoffe mit niedrigeren werden, und prüft den erhaltenen Niederschlag nach dem Abfiltriren und Trocknen mit Salpetersäure. — Modification nach: *Brücke*. Zusatz verdünnter ausgekochter Salpetersäure, dann concentrirter Schwefelsäure; und *Vitali*: Zufügen einiger Tropfen Kaliumnitritlösung und hierauf etwas verdünnter Schwefelsäure; *Masset*: Zuerst concentrirte Schwefelsäure dem Harn zugesetzt, hierauf etwas festes Kaliumnitrit; es bilden sich von dem Körnchen Nitrit aus grüne Streifen; *Fleischl*: Harn mit gleichem Volum concentrirter

Lösung von Natriumnitrit vermischt, dann concentrirte Schwefelsäure mittels Pipette unter die Flüssigkeit geschichtet; *Rosenbach*: Harn wird filtrirt, der Filtrückstand mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure geprüft; *Dragendorff*, *Deubner* filtriren statt durch gewöhnliches Filter durch poröse Thonplatte, auf welcher sie sodann die Salpetersäurereaction vornehmen; *Hülger*: Der Harn wird mit Barythydrat bei mässiger Wärme behandelt und der entstehende Niederschlag nach dem Auswaschen mit Salpetersäure behandelt.

*Godeffroy's* Alkaloidreagens ist Antimonchloridlösung. Dasselbe fällt aus salzsaurer Lösung als weisse oder gelbe Niederschläge: Aconitin, Atropin, Chinin, Cinchonin, Piperin, Strychnin, Veratrin. Nicht gefällt werden Coffein und Morphin.

*Godeffroy* und *Laubenheimer's* Alkaloidreagens ist Kieselwolframsäure, welche in den Lösungen der salzsauren Salze der Alkaloide sehr schwer lösliche Niederschläge erzeugt.

*Gouvers's* Lösung zum Nachweis von Eiweiss ist eine Lösung von Quecksilbercyanid in einem Ueberschuss von Kaliumjodid. Mit Eiweisstoffen giebt dieselbe eine weisse Fällung.

*Godbay's* (auch *Goadby's*) Flüssigkeit dient als Einschlussflüssigkeit für mikroskopische Schnitte und besteht aus 120 g Chlornatrium, 60 g Alaun, 0,25 g Sublimat und 2,33 Liter Wasser.

*Grahe's* Probe auf Echtheit der Chinarinden. Echte Chinarinden geben beim trocknen Erhitzen im Reagensglase rothe Dämpfe, andere Rinden geben Dämpfe und Theer von brauner Farbe.

*Gram's* Farblösung zur Bacterienfärbung wird hergestellt, indem 15 Tropfen Anilinöl mit 15 g Wasser geschüttelt, die Flüssigkeit filtrirt und zu dem Filtrat 4 bis 5 Tropfen gesättigte alkoholische Gentianaviolettlösung zugesetzt werden. — Nach *Gram's* Verfahren bringt man die in obiger Farblösung gefärbten Präparate in Jodjodkaliumlösung (1 g Jod, 2 g Jodkalium, 300 cc Wasser) und dann bis zur Entfärbung in absoluten Alkohol; es behalten dann gewisse Bacterien (Milzbrand) die Färbung, andere (Cholera, Typhus, Bact. Coli) sowie Zellkerne werden entfärbt.

*Grandeau's* Reaction auf Alkaloide. Zur Lösung der Alkaloide in concentrirter Schwefelsäure wird vorsichtig etwas Bromwasser zugesetzt. Mit einigen Alkaloiden treten charakteristische Färbungen auf. So ist die Lösung von Digitalin und Digitalein in Schwefelsäure gelb, bei Einwirkung von Brom geht sie in Rosenroth bis Violetthroth über. Dieselbe Reaction geben Digitalispräparate. Auch Morphin giebt eine rothe Färbung. — Statt des Bromwassers wendet *Dragendorff* eine Lösung von Brom in Kalilauge oder Bromdämpfe an.

*Greittherr's* Cocainreaction. Einige Tropfen einer Cocainlösung, mit 2 bis 3 cc Chlorwasser gemischt, geben auf Zusatz einiger Tropfen 5 %ig. Palladiumchloridlösung einen schönen rothen Niederschlag, der in Alkohol und Aether unlöslich, in unterschwefligsaurem Natrium löslich ist.

*Gresshoff's* Reaction auf Jodoform. Mit Silbernitrat giebt Jodoform lebhaft Reaction unter Bildung von Kohlenoxyd, Jodsilber und Salpetersäure.

*Griess's* Reagentien auf Salpetrigsäure. 1. Eine Lösung von m-Phenylendiaminsalz (0,5 %ig. Lösung von m-Phenylendiamin mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt; falls die Lösung nicht farblos ist, muss sie durch Erwärmen mit ausgeglühter Thierkohle entfärbt werden); giebt mit Spuren salpetriger Säure gelbbraune Färbung. — II. Eine Lösung von Sulfanilsäure und schwefelsaurem Naphthylamin färbt sich mit Spuren Salpetrigsäure roth. Man säuert die Probe mit Schwefelsäure an, fügt etwas Sulfanilsäurelösung und nach einigen Minuten durch Thierkohle entfärbte Naphthylaminsulfatlösung hinzu. *S. Lunge*.

*Griess's* Reagens auf Fäkalien im Wasser ist eine 1 %ig. Lösung von Diazosulfanilsäure, die mit Natronlauge alkalisch gemacht ist. Fäkalienhaltiges Wasser giebt mit dieser Lösung innerhalb 5 Minuten Gelbfärbung.

Griess' Reagenspapier ist mit einem der *Griess'schen* Reagentien auf Salpetrigsäure (s. d.) getränktes Papier.

Griess-Ilosvay's Reagens auf Salpetrigsäure ist eine essigsäure Lösung von Sulfanilsäure und Naphthylamin.

Guezda's Reagens auf Eiweissstoffe besteht aus Nickelsulfat und Ammoniak.

Günzburg's Reaction auf freie Salzsäure im Magensaft. 2 g Phloroglucin und 1 g Vanillin werden in 30 g Alkohol gelöst; verdampft man einige Tropfen dieser Lösung mit gleich viel Magensaft in der Porzellanschale, so entsteht bei Anwesenheit von Salzsäure ein rother Ueberzug.

Guignet's Reagens ist eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung.

Gunning's Probe auf Aceton. Fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit (z. B. dem Hardestillat) Jodtinctur und Ammoniak, so entsteht Jodoform neben einer schwarzen Fällung von Jodstickstoff, welche allmählich verschwindet, worauf dann die gelbe Farbe des Jodoforms hervortritt. Alkohol giebt bei vorstehender Behandlung kein Jodoform (vergl. *Lieber's* Reaction).

Guyon's Reagens zum Nachweis von Aldehyden wird erhalten, indem einer Lösung von 1 g Fuchsin in 1 Liter Wasser die Mischung aus 20 cc Natriumbisulfidlösung 30° Bé mit 10 cc conc. Salzsäure zugesetzt wird. — Bringt man 1 cc des Reagens mit 2 cc der zu prüfenden Flüssigkeit zusammen, so entsteht bei Gegenwart von Aldehyd eine intensiv purpurrothe Färbung. — Das Reagens wird auch *Schiff's* Reagens genannt.

Gutzzeit's Arsenprobe. Man bringt die Probe in ein mit reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure beschicktes Reagensglas, dessen Oeffnung man mit einem Stück Filtrirpapier abschliesst, auf welches einige Tropfen Silbernitratlösung 1 + 1 gebracht sind. Der bei Gegenwart von Arsen sich entwickelnde Arsenwasserstoff erzeugt einen gelben Fleck, der beim Befeuern mit Wasser schwarz wird s. *Flückiger's* Arsenprobe.

Frohn's Reagens auf Eiweissstoffe und Alkaloide wird dargestellt, indem man 1,5 g frisch gefälltes basisches Wisnuthnitrat mit einer Lösung von 7 g Jodkalium in 20 cc Wasser kocht und dann 20 Tropfen Salzsäure zusetzt. Die orangegelbe Lösung giebt mit Eiweiss und Alkaloiden in saurer Lösung Niederschläge.

Hager's Reagens auf Alkaloide ist Pikrinsäurelösung, welche in Alkaloidlösungen Niederschläge hervorruft. Auch als Reagens auf Eiweiss ist Pikrinsäurelösung zu verwenden, indem man mit der conc. Lösung die zu prüfende mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit (Harn) überschichtet. Bei Gegenwart von Eiweiss entsteht eine Trübung.

Hager's Reaction auf Colchicin. In conc. Colchicinlösung bewirkt Boraxlösung einen weissen Niederschlag; in verdünnter Lösung tritt die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, wohl aber beim Erwärmen auf 50°.

Hager's Prüfung auf Alkoholgehalt in ätherischen Oelen. Bringt man ein Körnchen Tannin in das Oel, so zerfliesst es, falls Alkohol zugegen, zu einer klebrigen Masse. Lässt man einen Tropfen ätherisches Oel in Wasser fallen, so bildet sich bei Alkoholgehalt des Oels eine milchige Trübung.

Hager's Probe auf Reinheit des Cacaoöls (Anilinprobe). 1 g Cacaoöl wird in 2 bis 3 g Anilin im Reagensglas gelöst und bei 15° 1½ Stunde bei Seite gestellt. War das Oel rein, so schwimmt es als klare flüssige Schicht auf dem Anilin. Waren Beimengungen von Talg, Wachs, Stearin oder Paraffin vorhanden, so zeigt die Oelschicht körnige Ausscheidungen oder ist ganz erstarrt.

Hager's Nachweis von Schwefel, Arsen, Antimon und Phosphor in Form ihrer Wasserstoffverbindungen. Man lässt die durch Behandeln der Proben mit Zink und Schwefelsäure entwickelten Gase auf mit Silbernitratlösung beutpftes Pergamentpapier einwirken. Macerirt man sodann den bei Auftreten eines der Gase entstandenen braunen bis schwarzen Fleck mit 10 %ig. Cyankaliumlösung, so verschwindet die Färbung bei Schwefelwasserstoff sofort,

bei Antimon- und Phosphorwasserstoff allmählich (1 bis 2 Stunden), bei Arsenwasserstoff gar nicht.

**Hager's Arsennachweis** (Kramatomethode). Eine salzsaure Lösung von Arsensäure oder Arsensäure auf Kupferblech schwach erwärmt, giebt einen permanganatähnlichen Fleck. Statt Kupferblech kann auch Weissblech oder Stanniol verwendet werden. Vergl. *Reich's* Arsenprobe.

**Hager's Cholesterinreaction** s. *Salkowsky*.

**Hager's Glycerinreaction**. Mischt man eine mit Lackmustinctur blau gefärbte wässrige Glycerinlösung mit ebenso gefärbter Boraxlösung, so färbt sich die Mischung roth. Vergl. *Linde's* Glycerinnachweis.

**Hager's Butterprobe** (Organoleptische Reaction). Man tränkt einen baumwollenen Docht mit dem in der Wärme klar abgesetzten Fette, entzündet ihn und löscht die Flamme nach 2 Minuten aus. Bei reiner Butter entwickelt sich der Geruch nach scharf gebratener Butter, bei Margarine der nach Acrolein.

**Hager's Reagens auf Glykose** ist eine auf einen Liter verdünnte Lösung von 30 g rothem Quecksilberoxyd, 30 g Natriumacetat, 50 g Natriumchlorid, 25 g Eisessig und 400 cc Wasser. Kocht man eine Lösung von Glykose (Harnzucker) mit dem Reagens, so erfolgt Abscheidung von Quecksilberchlorür.

**Hager's Trinkwasserprüfung** besteht im Zusatz von Tanninlösung (1 Tannin, 4 Wasser, 1 Alkohol), womit gutes Trinkwasser auch nach längerer Zeit keine Trübung geben soll.

Von *Hager* sind zahlreiche weitere Reactionen bekannt gemacht worden, die gelegentlich mit seinem Namen citirt werden. Bezüglich hier nicht aufgeführter *Hager'scher* Reactionen vgl. die bekannten Handbücher des Autors.

**Haine's Lösung zum Nachweis von Glykose**. Eine Lösung von 8 g Kupfersulfat, 9 g Aetzkali, 100 g Glycerin in 600 g Wasser. Glykose, Harnzucker geben in der Wärme eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul.

**Hammarsten's Reaction auf Indican im Harn**. Der Harn wird mit gleicher Menge rauchender Salzsäure gemischt, tropfenweise Chlorkalklösung zugegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das letztere nimmt, falls Indican vorhanden, den daraus entstandenen Indigo auf und färbt sich blau. Ueberschuss von Chlorkalk ist zu vermeiden. Wird auch *Jaffé's* Probe genannt.

**Hanstein's Anilingemisch zur Färbung mikroskopischer Präparate** ist eine Mischung von gleichen Theilen Methylviolett und Fuchsin, oder von 1 Theil Violett auf 2 Theile Fuchsin. Zum Gebrauch wird eine concentrirte alkoholische Lösung des Gemisches hergestellt.

**Hauchecorne's Reaction auf Cottonöl im Olivenöl**. 6 g Oel werden mit 2 g reiner Salpetersäure (3 HNO<sub>3</sub>, 40° B<sub>é</sub> + 1 H<sub>2</sub>O) 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Reines Oel bleibt unverändert oder wird heller. Verfälschtes färbt sich orange-braunroth. Reines Oel muss in 24 Stunden fest werden und fleischfarben erscheinen. Die Salpetersäure muss frei von salpetriger Säure sein.

**Hefelmann und Mann's Nachweis von Fluor im Bier** beruht auf Fällung der Fluorsalze als Fluorcalcium oder -Baryum. Beim Behandeln der fluorhaltigen Niederschläge mit Schwefelsäure entweicht Fluorwasserstoff, welcher durch Glasätzung nachgewiesen wird.

**Hegler's Probe auf Lignin**. Die Schnitte werden in Alkohol gelegt, dann mit wässrig-alkoholischer Lösung von Thalliumsulfat behandelt. Lignin färbt sich hierbei orangegeil, während Cellulose und Kork farblos bleiben.

**Hehn's Chloralreagens auf ätherische Oele und Harze**. Man sättigt 100 cc Alkohol mit Chlor, destillirt die Salzsäure theilweise ab, mengt mit Schwefelsäure und destillirt das abgeschiedene Metachloral ab. Zwei Tropfen desselben mit einem Tropfen gewisser ätherischer Oele oder einem kleinen Stückchen mancher Harze zusammengebracht geben charakteristische Farbenreactionen (*Dragendorff*, Analyse von Pflanzentheilen). Myrrhaöl (bez. der

Verdunstungsrückstand des Petrolätherauszuges der Myrrha) giebt mit dem Reagens eine violettrothe Farbe.

**Hehner's Zahl** bezeichnet die Menge unlöslicher Fettsäuren, welche 100 g eines Fettes liefern, dient zur Charakterisirung von Fetten.

**Heinrich's Lösung** zur Bestimmung von Traubenzucker s. *Sachse's* Lösung.

**Heller's Probe auf Blutfarbstoff.** Der mit Kalilauge stark alkoholisch gemachte Harn giebt beim Kochen einen bei Gegenwart von Blutfarbstoff rothgefärbten Niederschlag der phosphorsauren Erden.

**Heller'sche Probe auf Eiweiss im Harn.** Eiweisshaltiger Harn, auf erhitzte Salpetersäure geschichtet, zeigt an der Berührungszone einen weissen Ring.

**Heller-Teichmann's Blutprobe.** Bluthaltiger Harn, mit 1 Tropfen Essigsäure zum Kochen erhitzt, giebt ein braunrothes-schwärzliches Coagulum. Setzt man der siedend heissen Flüssigkeit etwas Natronlauge zu, so klärt sie sich und liefert einen Bodensatz von Erdphosphat, welcher durch anhaftenden Blutfarbstoff roth-braunroth, bei auffallendem Licht grünlich erscheint.

**Heller's Probe auf Glykose.** Eine Glykoselösung oder zuckerhaltiger Harn werden beim Erhitzen mit Aetzkali gelb bis rothbraun gefärbt. Vergl. *Moore's* Probe.

**Herbst's Aconitinreaction.** Beim vorsichtigen Eindampfen von aconinhaltigem Aconitin mit Phosphorsäure entsteht eine schmutzig violette Färbung. Reines, krystallisirtes Aconitin giebt die Reaction nicht.

**Hesse's Chininprobe zum Nachweis der Nebenalkaloide.** Diese sind in Aether schwerer, ihre Sulfate in Wasser leichter löslich als die Chininverbindungen. Man schüttelt deshalb 0,5 g Chininsulfat mit 10 cc Wasser von 50 bis 60°, filtrirt nach 15 Minuten 5 cc ab, setzt 1 cc Aether 0,7203 und 5 Tropfen Ammoniak 0,96 zu. Vorhandene Nebenalkaloide geben sich durch sofortige oder nach einiger Zeit eintretende Ausscheidung von Krystallen in der Aetherschicht zu erkennen.

**Herapath's Chininreaction.** Alkoholische Chininlösung giebt auf Zusatz von Jodtinctur einen krystallinischen Niederschlag von Jodchininsulfat. Dasselbe scheidet sich in dünnen Tafeln von bei gewöhnlicher Temperatur grüner, bei 100° braunrother Farbe aus, die ein starkes Polarisationsvermögen besitzen. Zum mikroskopischen Nachweis im Harn schüttelt man diesen, nachdem er alkalisch gemacht ist, mit Aether aus, verdunstet den Aether und löst eine Probe des Rückstandes auf dem Objectglase in einem Tropfen der Mischung von 11,25 g Essigsäure, 3,75 g Spiritus und 6 Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Hierzu setzt man ein Tröpfchen Jodtinctur.

**Heydenreich's Probe auf fremde (Cottonseed) Oele im Olivenöl.** Man lässt einige Tropfen des zu prüfenden Oeles auf etwas reine Schwefelsäure fallen, welche in einer Porzellanschale eine etwa thalergrösse Fläche bedeckt. Bei reinem Oel ist die Berührungszone gelbgrün, bei Samenölen gelborange bis braun.

**Heynsius' Probe auf Eiweiss im Harn.** Man kocht 5 bis 10 cc des filtrirten Harns mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure und mischt dann eine gesättigte Kochsalzlösung hinzu. Bei Gegenwart von Eiweiss entsteht eine weisse Fällung.

**Hilger's Probe auf Gallenfarbstoffe.** Man fällt die Farbstoffe aus durch Kochen mit Barythydrat. Der abfiltrirte und ausgewaschene gelbe Niederschlag giebt folgende Reactionen: Beim Behandeln mit Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure tritt Entfärbung des Niederschlags und Grünfärbung der Lösung ein. Wird der Niederschlag mit Salpetersäure haltiger Salpetersäure versetzt, so entstehen grüne und blaue Färbungen (s. *Gmelin*).

**Himmelmann's Arsenprobe s. Marsh's Probe.**

**Hirschsohn's Probe auf Acetanilid im Phenacetin.** 0,1 g Phenacetin werden in 10 cc Wasser gelöst, nach dem Erkalten filtrirt, und mit Brom-

wasser bis zur Gelbfärbung versetzt. Tritt Trübung ein, so war Acetanilid zugegen (Bildung von p-Bromacetanilid).

**Hirschsohn's** Probe auf Chloralalkoholat im Chloralhydrat. 1 g Chloralhydrat wird mit 1 cc Salpetersäure 1,38 übergossen. Tritt bei Zimmertemperatur oder beim Erwärmen innerhalb 10 Minuten gelbe Färbung ein, so war Alkoholat zugegen.

**Hirschsohn's** Prüfung auf Colophonium im Guajakharz und Tolu balsam. Die feinst verriebene Probe wird mit der 4 bis 5fachen Menge Petroläther 10 bis 15 Minuten geschüttelt. Im Filtrat erzeugt wässrige Kupferacetatlösung (1:100) bei Gegenwart von Colophonium grüne Färbung.

**Hirschsohn's** Prüfung auf fette Oele im Copaivabalsam. 20 bis 40 Tropfen des Balsams werden mit 1 bis 2 cc einer Lösung von 1 Th. NaOH in 5 Th. 95 %ig. Alkohol aufgekocht. Oelgehalt zeigt sich durch Auftreten gallertartiger Ausscheidungen bez. Trübungen beim Abkühlen oder Zusatz von 2 Vol. Aether. Reiner Copaivabalsam muss mit 3 Vol. 90 %ig. Alkohol eine Mischung geben, aus der sich auch nach einer Stunde keine Oeltropfen abscheiden.

**Hirschsohn's** Nachweis von Gurjunbalsam im Copaivabalsam. 1 Vol. Balsam, 3 Vol. Alkohol 95 %ig. und 1 g krystallisiertes Zinnchlorür werden bis zur völligen Lösung gekocht. Beimengung von Gurjunbalsam zeigt sich durch Auftreten einer Rothfärbung, die nach einiger Zeit in Blau übergeht.

**Hirschsohn's** Nachweis des Gurjunbalsam. 2 cc einer Auflösung von conc. Schwefelsäure in Essigester (1 + 5) zu 8 bis 4 Tropfen Gurjunbalsam zugesetzt bewirken Violettfärbung. Zur Prüfung des Copaivabalsams fügt man 6 bis 8 Tropfen desselben zur Lösung von 2 Tropfen Schwefelsäure in 4 cm Essigester. Violette Färbung weist auf Gegenwart von Gurjunbalsam hin.

**Histed's** Reaction auf Nataloin. Wird Nataloin in conc. Schwefelsäure gelöst und ein Körnchen Salpeter zugefügt, so entsteht eine grüne Färbung, die in Roth und dann in Blau übergeht.

**Hlasiwetz's** Blausäurereaction. Wird eine alkalische Cyanidlösung mit Pikrinsäure erwärmt, so tritt eine blutrothe Färbung auf.

**Hoffmann's** Reagens auf Eiweissstoffe und Phenole besteht aus einer Lösung von Mercurinitrat mit einer Spur freier salpetriger Säure. Giebt ähnliche Farbenreactionen wie *Millon's* R. (s. *Hoffmann's* Reaction auf Tyrosin).

**Hoffmann's** Reaction auf Chloroform. Wird eine Spur Chlorammon und Eisenchlorür mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge und einigen Tropfen Chloroform erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure sauer gemacht, so tritt eine grünblaue Färbung auf.

**Hoffmann's** Reaction auf Phenol. Phenol giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Salpeter eine violette Färbung.

**Hoffmann's** Reaction auf Tyrosin. Die heisse wässrige Lösung des (aus dem Harnsediment gewonnenen) Tyrosins giebt auf Zusatz von Mercurinitratlösung mit etwas Kaliumnitrat rothe Färbung und Fällung.

**Hoffmann's** Nachweis primärer Amine. Dampft man eine primäre Aminbase in ätherischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und erhitzt mit Silbernitrat, Sublimat oder Eisenchlorid zum Kochen, so tritt Senfölgerruch auf.

**Hoffmeister's** Gemisch zur Lösung der Cellulose besteht aus Salzsäure und Kaliumchlorat.

**Hofmann's** Anilinreaction. Mit rauchender Salpetersäure giebt Anilin eine tiefblaue, beim Erwärmen gelb und schliesslich roth werdende Lösung.

**Hofmann's** Isonitrilreaction auf primäre Amine. Dieselben geben beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge den charakteristischen Isonitrilgeruch.

**Höhnel's** Reagens auf Holzstoff ist Phenolsalzsäure (eine möglichst concentrirte Lösung reinen Phenols in rauchender Salzsäure). Holzstoff wird durch das Reagens grün gefärbt.

**Holde's Prüfung auf unverseifbare Substanz in Fetten.** Man kocht ein erbsengrosses Stück Kalihydrat in 5 cc absolutem Alkohol, bis alles gelöst ist, setzt 3 bis 4 Tropfen des zu prüfenden Fettes zu und kocht 1 Minute lang. Dann verdünnt man mit 3 bis 4 cc Wasser. Eine Trübung zeigt die Anwesenheit unverseifbarer Substanz an.

**Holde's Reaction zum Nachweis theeriger Bestandtheile in Schmiermitteln aus Petroleum.** Man löst in Petroleumäther, worin die theerigen Beimengungen unlöslich sind.

**Hoppe-Seyler's Probe auf Gallenfarbstoffe.** Der Harn wird mit Kalkmilch gefällt, Kohlensäure zur Ausfällung des Kalkes eingeleitet, der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Lässt man zu dem auf dem Filter befindlichen Niederschlage salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure fliessen, so entstehen bei Gegenwart von Gallenfarbstoff die bekannten Farbenreactionen (s. *Gmelin*).

**Hoppe-Seyler's Probe auf Harnzucker** beruht auf Bildung von Indigo beim Erwärmen des zuckerhaltigen Harns mit o-Nitrophenylpropionsäure. Als Reagens dient eine  $\frac{1}{2}$  %ig. Lösung dieser Säure in Natronlauge. 5 cc der Lösung werden mit einigen Tropfen Harn gekocht. Bei Gegenwart von Zucker tritt Indigofärbung ein.

**Hoppe-Seyler's Phenolreaction.** Ein Fichtenholzspahn nimmt beim Befeuchten mit Phenol und Salzsäure eine blaue Färbung an. — Modification von *Tommasi*: Statt Salzsäure wird zum Tränken des Spahns ein Gemisch von 50 cc cc Salzsäure, 50 cc Wasser und 0,2 g Kaliumchlorat verwendet.

**Hoppe-Seyler's Probe auf Kohlenoxydvergiftung.** Man mischt einige Tropfen des zu prüfenden Blutes in einer Porzellanschale mit gleicher oder doppelter Menge concentrirter Natronlauge. Kohlenoxydblut erscheint in dünner Schicht als zinnberrothe Masse, während normales Blut schmutzig braungrün gefärbt wird.

**Horsley's Probe auf Glykose.** Glykoselösung oder zuckerhaltiger Harn nimmt mit etwas Aetzkali und Kaliumchromat gekocht, eine grüne Färbung an.

**Horsley's Probe auf Salpetersäure.** Pyrogallussäure und Schwefelsäure geben mit einer wässrigen Lösung, die Spuren eines Nitrates enthält, eine violette Färbung.

**Houzeau's Ozonepapier** ist rothes Lackmuspapier, dessen eine Hälfte mit Jodkaliumlösung getränkt ist. Da Ozon aus dem Jodkalium freies Alkali abspaltet, so tritt bei Gegenwart desselben Bläuung des Papiers ein.

**Howie's Probe auf Curcuma.** 0,3 g des zu prüfenden Rhabarberpulvers oder Insectenpulvers etc. werden zu einem Kegel auf Filtrirpapier gehäuft, 50 Tropfen Chloroform nach und nach aufgetropft und nach dem Trocknen und Entfernen des Pulvers ein Stückchen Borax auf den Fleck gelegt und ein Tropfen Salzsäure zugegeben. Eintritt der bekannten Rothfärbung zeigt Curcuma an. — Aehnlich ist die Probe von *Maisch*.

**Huber's Reagens auf freie Mineralsäuren** ist eine wässrige Lösung, welche je 5 % Ammoniummolybdat und Kaliumferrocyanid enthält. Mineralsäuren erzeugen mit derselben je nach der vorhandenen Menge eine rothe Trübung oder braunen Niederschlag. Borsäure und Arsenigsäure geben die Reaction nicht.

**Hübl's Jodzahl** dient zur Beurtheilung des Gehalts einer Substanz (Oel, Harz etc.) an ungesättigten Verbindungen und beruht auf dem Vermögen der letzteren, Jod zu addiren. Die Jodzahl einer Substanz ist die Jodmenge, welche von hundert Theilen der Substanz aufgenommen wird.

**Hüfner's Reagens auf Harnstoff** ist eine frisch bereitete Lösung von unterbromigsaurem Natron, zu deren Darstellung man 25 cc Brom auf einmal in das kalt gehaltene Gemisch von 100 g Natronhydrat und 250 g Wasser einträgt. Harnstoff zersetzt sich mit dieser Lösung zu Kohlensäure und Stickstoff, erstere wird von der Lauge absorbiert, während letztere in geeigneten Apparaten (*Knop's* Azotometer, *Esbach's* Ureometer) gesammelt und dadurch der Harnstoffgehalt quantitativ bestimmt werden kann.

**Hühnefeld's** Terpentinquor zur Prüfung auf Blut. Je zehn Volumtheile Terpentinöl, Alkohol und Chloroform, sowie ein Volumtheil Eisessig werden gemischt und tropfenweise so lange Wasser zugesetzt, als die Flüssigkeit noch klar bleibt. Die auf Blut zu prüfende Flüssigkeit (Harn) wird mit einigen Tropfen des Terpentinquors und einigen Tropfen Guajakharztinctur vermischt. Dunkelblaue Färbung der milchigen Mischung zeigt Blut an. — Nach *Schaer* verfährt man zur Prüfung so, dass man die zu prüfende Flüssigkeit mit 1 % absolut alkoholischer Guajakharzlösung versetzt und den entstandenen Niederschlag nach dem Abfiltriren mit der *Hühnefeld'schen* Mischung schüttelt.

**Hume's** Reagens auf Arsenigsäure ist eine Lösung von Silbernitrat, die mit Ammoniak bis zu eben wieder eingetretener Lösung des zuerst entstandenen Niederschlags versetzt ist. Arsenigsäure ruft in ihr einen gelben Niederschlag hervor.

**Huppert's** Probe auf Gallenfarbstoff. Der Harn wird mit Kalkmilch oder Chlorcalciumammoniak versetzt, wobei falls Gallenfarbstoff vorhanden, ein gelber Niederschlag von Bilirubinkalk sich bildet. Mit heissem, Schwefelsäure haltigem Weingeist tritt grüne Lösung ein. Nach Darreichung von Senna, Rheum ist die Farbe der Kalkfällung rosenroth, die saurem Alkohol ertheilte Färbung orangegelb.

**Husemann's** Morphinreaction. Morphin wird mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und nach dem Erkalten ein Tropfen Salpetersäure zugefügt. Es entsteht eine prachtvoll dunkel violette Färbung, die in Blutroth übergeht und allmählich verblasst.

**Jacobsen's** Probe für fette Oele. Das fette Oel wird mit Rosanilinacetat zusammen gebracht. Neutrale Fette lösen dasselbe nicht, wohl aber freie Fettsäuren.

**Jack'sche** Probe auf Zucker im Harn besteht im Nachweis des Zuckers mittels Phenylhydrazin, mit welchem derselbe ein schwerlösliches Osazon bildet.

**Jacquemart's** Reaction zur Unterscheidung von Aethylalkohol und Methylalkohol. Beim Erhitzen mit Mercurinitratlösung reducirt Aethylalkohol die Quecksilberverbindung; beim nachherigen Zusatz von Ammoniak entsteht dann eine schwere Fällung. Methylalkohol giebt diese Reaction nicht.

**Jacquemin's** Anilinreaction. Versetzt man wässrige, sehr verdünnte Anilinlösung mit Chlorkalklösung und fügt dann einige Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelammonlösung hinzu, so tritt eine rosenrothe Färbung noch bei einer Verdünnung der Anilinlösung von 1 : 250 000 ein.

**Jacquemin's** Phenolreaction. Man fügt zu der zu prüfenden Flüssigkeit etwas Anilin und dann einige Tropfen einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium. Bei Gegenwart von Anilin entsteht eine blaue Färbung, welche auf Säurezusatz in Roth übergeht.

**Jahr's** Butterschmelzprobe s. *Drouot's* Probe.

**Jaffé's** Probe auf Indican s. *Hammersten's* Probe.

**Jaffé's** Probe auf Kreatinin. Harn giebt bei Gegenwart von Kreatinin mit wässriger Pikrinsäurelösung und einigen Tropfen Natronlauge eine rothe Färbung, die auf Säurezusatz in Gelb übergeht. Siehe ferner *Weyl's* Probe.

**Johnson's** Reaction auf Harnzucker. Beim Erhitzen zuckerhaltigen Harnes mit Pikrinsäure und Kalilauge tritt tiefe Rothfärbung ein. Um reducirende Nichtzuckerstoffe zu entfernen, empfiehlt *Johnson* vor der Reaction durch Zusatz von Quecksilberchlorid Harnsäure und Kreatinin abzuscheiden; aus dem nach einiger Zeit erhaltenen Filtrat wird überschüssiges Sublimat durch Ammoniak gefällt, und hierauf mit Pikrinsäure geprüft.

**Jolles' Probe** auf Aceton beruht auf der Fällung des Acetons durch Phenylhydrazin.

**Jolles' Reagens** auf Eiweiss im Harn besteht aus Sublimat 1, Bernsteinsäure 2, Chlornatrium 1, dest. Wasser 50. Zur Prüfung bringt man in zwei Reagentgläser je 4 bis 5 cc des filtrirten Harnes, fügt je 1 cc Essig-



säure zu und schüttelt darauf im einen Fall mit 4cc des Reagens, im anderen mit 4 cc dest. Wasser. Durch Vergleich beider Proben lassen sich Spuren von Eiweiss (1 : 120000) nachweisen. Vergl. *Spiegler's* Reagens.

**Jolles' Probe auf Gallenfarbstoffe.** Der zu prüfende Harn (50 cc) wird in einem Glaszylinder mit einigen Tropfen 10 %iger Salzsäure, überschüssigem Chlorbaryum und 5 cc reinem Chloroform versetzt und mehrere Minuten durchgeschüttelt. Nach 10 Minuten Stehen wird das Chloroform sammt Niederschlag abpipettirt und in einem Reagensglas im Wasserbad (80°) das Chloroform abgedampft. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der wässrige Theil des Rückstandes von dem zusammengeballten Niederschlag abgegossen. Letzterer ist noch bei 0,1% Galle im Harn deutlich gefärbt; durch Zufließen von 8 Tropfen concentrirter Salpetersäure (der  $\frac{1}{2}$ , rauchende Salpetersäure zugesetzt ist) entstehen charakteristische grüne und blaue Farbenringe.

**Jolles' Probe auf Jod im Harn.** Der Harn wird mit gleichem Volum Salzsäure gemischt und einige Tropfen Chlorwasser zugefügt. Bei Gegenwart von Jod entsteht ein brauner Ring, welcher Stärke blau färbt.

**Jolles' Probe auf Quecksilber im Harn.** 100 cc Harn werden mit 2 g körnigem Gold unter Zufügung von Zinnchlorür erwärmt. Etwa gebildetes Amalgam spült man nach Abgießen der Flüssigkeit mit Wasser ab, bringt es sodann mit wenig Wasser in ein Reagirglas und fügt ein gleiches Volum frischer gesättigter Zinnchlorürlösung zu. Geringste Spuren Quecksilber erzeugen eine deutliche Trübung. Auch kann aus dem getrockneten Amalgam durch Erhitzen der Quecksilberbeschlag erhalten werden. Vergl. den Nachweis nach *Mergel*.

**Jorissen's Reagens auf Alkaloide** ist eine Lösung von 1 g Zinkchlorid in je 80 g Salzsäure und Wasser. Mit dieser Lösung zur Trockne verdampft, geben die Alkaloide verschiedene Färbungen. Näheres: *Hager, Pharm. Praxis* III, 1250.

**Jorissen's Fuselölreaction.** Der Verdunstungsrückstand der Aetherausschüttelung eines fuselhaltigen Brantweins giebt mit farblosem Anilin und Salzsäure eine schön rothe Färbung. Die Reaction wird nicht durch Fuselölgehalt des Alkohols hervorgerufen, sondern kommt dem Furfurol zu, welches sich gleichfalls unter den Gährungsproducten findet (Förster). Bei grösserem Gehalt an Furfurol genügt es, die Flüssigkeit direct mit einigen Tropfen Anilin und Salzsäure zu versetzen.

**Jorissen's Morphinreaction.** Morphin wird mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einem Krystall Eisenvitriol im Dampfbade erhitzt und diese Flüssigkeit in einige Cubikcentimeter Ammoniakflüssigkeit eingegossen. An der Berührungsschicht zeigt sich eine rothe, bald in Violett übergehende Färbung, während die Ammoniakflüssigkeit blaue Färbung annimmt.

**Ittner's Blausäurereaction.** Eine alkalische Cyanidlösung giebt beim Vermischen mit einer Eisenoxyduloxydsalzlösung einen blauen Niederschlag von Berlinerblau.

**Jungmann's Reaction auf Alkaloide.** Setzt man zu den mittels Phosphormolybdänsäure (vergl. Sonnenschein's Reagens) erhaltenen Alkaloidniederschlägen Ammoniak, so werden einige derselben blau oder grün gefärbt (*Hager, Pharm. Praxis* I, 203).

**Karle's Reaction s. Wiederholt.**

**Kassner's Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd.** Auf Zusatz von Ferricyankali und etwas Kalilauge zu Wasserstoffsuperoxyd tritt Sauerstoffentwicklung ein.

**Kayser's Saccharinprobe.** Die zu prüfende Substanz wird mit Aether-Petroläthermischung ausgeschüttelt, der Rückstand des Auszuges auf Süssigkeit geprüft.

**Keller's Reaction auf Digitaliskörper.** Substanz in 3 bis 4 cc Eisessig gelöst, ein Tröpfchen verdünnter Eisenchloridlösung zugefügt und die Lösung über concentrirte Schwefelsäure geschichtet: Digitonin giebt rosenrothe bald

verblässende Zone; Digitalin giebt carminrothe beständige Zone; Digitalein giebt rothe Zone, rascher verbläsend; Digitoxin zuerst schmutzig braun-grüne Zone, dann färbt sich die oberste Schicht der Schwefelsäure braun-roth, darüber bildet sich ein blaugrünes Band.

Kerner's Prüfung auf Chinin im Harn beruht auf der Fluorescenz der Chininlösungen. Da diese durch Chlornatrium aufgehoben wird, so setzt man dem Harn so viel concentrirte Mercuronitratlösung zu, bis keine Fällung mehr eintritt. Beim Filtriren zeigt sich nun, falls nennenswerthe Mengen Chinin zugegen sind, die Fluorescenz. Zur besseren Beobachtung dient das Fluoroscop.

Kerner's Prüfung auf Nebenalkaloide des Chinins. Chininsulfat ist weit schwerer löslich, als die Sulfate der Nebenalkaloide. Schüttelt man daher Chininsulfat (oder ein anderes Chininsalz nach Zusatz von Natriumsulfat) mit einer bestimmten Menge Wasser, so giebt die zum Ausfällen und Wiederauflösen der in's Filtrat übergegangenen Chinabasen gerade nöthige Menge Ammoniak ein Maass für den Gehalt an Nebenalkaloiden. Werden 2 g reines Chininsulfat mit 20 cc Wasser bei 60° bis 65° C. eine halbe Stunde digerirt, hierauf bei 15° C. unter öfterem Schütteln zwei Stunden stehen gelassen, und dann durch Glaswolle filtrirt, so brauchen 5 cc des Filtrats 4 bis 4,3 cc 10% Ammoniak. Sind Nebenalkaloide zugegen, so wird entsprechend mehr Ammoniak verbraucht.

Kieffer's Reaction auf Morphin. Mit 5 bis 6 Tropfen einer Eisenchloridlösung (1:8) und 8 Tropfen einer Kaliumferricyanidlösung (1:100) giebt ein Tropfen einer Morphinlösung in Folge von Reduction des Blutlaugensalzes blaue Färbung oder Fällung von Turnbullsblau.

Kieffer's Reagens auf freie Mineralsäuren. Eine Lösung von Kupfersulfat wird vorsichtig mit Ammonflüssigkeit versetzt, bis der Niederschlag soeben wieder vollständig gelöst wird. Lösungen der neutralen Metallsalze, welche gegen Lackmus sauer reagiren, geben mit dem Reagens eine Trübung; enthalten die Salze jedoch freie Säure, so entsteht keine Trübung.

Kintschgen-Gintl's Reagens s. *Millon's* Reagens.

Klein's Flüssigkeit zur mechanischen Trennung von Bestandtheilen eines Mineralpulvers ist eine wässrige Lösung von borwolframsaurem Cadmium vom specifischen Gewicht 3,3 (s. *Thoulet's* Lösung).

Klunge's Aلوreaction (Cupraloinreaction). Eine sehr verdünnte Aلوlösung wird durch Zusatz von Kupfersulfat gelb gefärbt. Wird Natriumchlorid zugesetzt und schwach erwärmt, so tritt Rothfärbung ein. Setzt man neben dem Kochsalz Alkohol zu, so tritt der Farbenumschlag bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Knapp's Lösung zur Bestimmung der Glykose ist eine Auflösung von 10 g Quecksilbercyanid und 100 cc Natronlauge 1,145 auf 1 Liter. Diese Lösung wird beim Erwärmen mit Traubenzucker unter Abscheidung von metallischem Quecksilber reducirt. Auch Kreatin und Kreatinin wirken reducirend. 40 cc der Lösung entsprechen 0,1 g Glykose.

Knop's Reagens zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammonsalzen und Amiden mittels Azotometers ist unterbromigsaures Natron (s. *Hufner*).

Koch's Methylviolettlösung zur Bacterienfärbung wird hergestellt, indem wenige Tropfen einer concentrirten Lösung von Methylviolett in absolutem Alkohol mit etwa 20 g destillirtem Wasser versetzt werden, wodurch eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit entsteht.

Koch's Farblösung zur Färbung von Tuberkelbacillen. 2 cc Anilin werden mit 20 cc Wasser geschüttelt und dann durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt. Zu dem klaren Filtrat fügt man so viel alkoholische Fuchsin- (oder Gentianaviolett) Lösung, bis ein metallisch schillerndes Häutchen als Zeichen der Sättigung auftritt.

Koch's Choleraeaction. Ein Zusatz von Schwefelsäure zu Cholerculturen (auf Pepton) bewirkt Rothfärbung, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die beiden Stoffwechselproducte des Choleraabacillus: Indol und Salpetrigsäure.

**Köhler's Alkaloidreaction s. Langley's Reaction.**

**Köttstorfer's Zahl** giebt die Milligramm Kalihydrat an, welche zur völligen Verseifung von 1 g eines Fettes nöthig sind.

**Kolter's Reaction** auf Unterchlorigsäure. Man schüttelt die zu prüfende Flüssigkeit mit metallischem Quecksilber, wobei bei Gegenwart von Unterchlorigsäure braunes Quecksilberoxychlorid entsteht.

**Krämer's Probe** auf Aceton s. *Messinger's Probe*.

**Krehbiel's Reaction** auf Gallenfarbstoffe. Man versetzt den zu prüfenden Harn mit ein Viertel seines Volumen Salzsäure und fügt tropfenweise Chlorkalklösung hinzu. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen tritt Grünfärbung ein. Auch Bromlösung giebt die Reaction. Dieselbe wird auch als *Trousseau-Dumouppallier's Reaction* bezeichnet.

**Krüger's Glykosereagens s. Böttger's Probe.**

**Labiche's Reaction** auf Cottonöl. Man mischt 25 cc des zu prüfenden geschmolzenen Fettes mit 25 cc einer auf 35° erwärmten Lösung von 500 g Bleizucker in 1000 g Wasser und 5 cc Ammoniak von 22° B $\epsilon$  und rührt mehrere Minuten bis zur Bildung einer homogenen Emulsion. Bei Gegenwart von Cottonöl färbt sich die Mischung orangeroth. *Deiss* modificirte die Probe für die Prüfung des Olivenöls auf Cottonöl in der Weise, dass er 10 cc Oel in 100 cc Aether löst, mit 5 cc concentrirter Bleizuckerlösung schüttelt und nach Zusatz von 5 cc Ammoniak wiederum schüttelt.

**Ladendorf's Reaction** auf Blut. Versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit mit Guajakholzinctur und darauf mit Eucalyptusöl, so färbt sich bei Gegenwart von Blut die untere Schicht blau, das obenstehende Eucalyptusöl dagegen violett.

**Lafon's Reaction** auf Digitalin. Dasselbe giebt mit einer Lösung von 1 g selensaurem Natrium in 20 g concentrirter Schwefelsäure (*Lafon's Reagens*) eine blaugrüne Färbung. An Stelle des selensauren Natrium wird auch tellursaures Natrium angegeben.

**Lamal's Morphinreaction.** 2 bis 10 Tropfen Morphinlösung werden mit eben so viel Uranacetatlösung (0,015 g Uranacetat und 0,01 g Na-Acetate in 5 cc Wasser) auf dem Wasserbade eingedampft. Es bleiben hellrothe oder hyacinthrothe Streifen zurück. Die Färbung ist haltbar. Oxymorphen giebt dieselbe Reaction, Toxine und die meisten Alkaloide jedoch nicht.

**Landolt's Phenolreaction.** Auf Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer Phenollösung entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag von Tribromphenol. Ganz ähnliche Fällungen geben Kresol, Oxymorphen, Indol, Indican, Kynuren und andere Verbindungen, was speciell bei der Harnuntersuchung auf Phenol zu beachten ist.

**Langley's Reaction** auf Alkaloide. Beim Vermischen mit Salpeterschwefelsäure und nachherigem Uebersättigen mit Natronlauge zeigen verschiedene Alkaloidsalze charakteristische Färbungen. Näheres s. *Dragendorff*, Ermittlung von Giften S. 283.

**Langley-Köhler's Alkaloidreaction** ist eine Modification der vorstehenden Reaction, wobei man die Alkaloide mit dem 3- bis 5fachen an Salpeter mischt, 1–2 Tropfen Schwefelsäure und dann sofort eine concentrirte Soda-lösung zugeibt.

**Lassaigne's Blausäurereaction.** Setzt man einer blausäurehaltigen Flüssigkeit zuerst einige Tropfen Kalilauge, gleich darauf einige Tropfen einer Lösung von Kupfersulfat zu und säuert man dann mit Salzsäure schwach an, so fällt ein weisser Niederschlag von Kupfercyanür aus. Man kann auch als Reagens eine Lösung von Kupfersulfat in schwefliger Säure verwenden, welche in blausäurehaltigen Flüssigkeiten den gleichen Niederschlag bewirkt.

**Lassaigne's Probe** auf organische stickstoffhaltige Körper. Man erhitzt etwa 0,01 g der zu prüfenden Substanz im Reagensglase mit einem Stückchen Natrium, setzt dann 2 bis 3 cc Wasser, hierauf Eisenoxydulsalzlösung hinzu und säuert mit Salzsäure an. War stickstoffhaltige Substanz zugegen, so bildet sich Berlinerblau.

**Laubenheimer's Reaction auf Thiotolen.** Dasselbe giebt mit einer Lösung von Anthrachinon in Eisessig blaugrüne Färbung. Durch Wasser wird der Farbstoff gefällt, Aether nimmt die Fällung mit violetter Farbe auf.

**Lechini's Blutnachweis im Harn.** 10 cc Harn werden mit einem Tropfen Essigsäure versetzt und mit 8 cc Chloroform ausgeschüttelt. Falls Blutfarbstoff vorhanden, nimmt das Chloroform nach dem Absetzen rothe Färbung an.

**Légal's Probe auf Aceton (im Harn).** Mehrere Cubikcentimeter Harndestillat versetzt man mit einigen Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung und einigen Tropfen Natronlauge (oder Kalilauge). Es entsteht eine rothe Färbung; ist diese verblasst, so wird mit Essigsäure übersättigt. Es tritt dann bei Gegenwart von Aceton purpurrothe Färbung ein. Kreatinin zeigt gleichfalls das Verblasen der erst rothen Färbung; nach dem Essigsäurezusatz dagegen giebt es erst eine grüne, dann blaue Farbe. Vergl. *Le Noble*.

**Léger's Reagens auf Wismut** ist eine Lösung von Cinchoninnitrat mit Kaliumjodid, in welcher Wismutsalzlösungen einen dunkelrothen Niederschlag erzeugen.

**Lehmann's Probe auf Glykose.** Man löst die Substanz in Alkohol, setzt alkoholische Kalilauge, dann Kupfersulfatlösung zu und erwärmt. Bei Gegenwart von Glykose erfolgt Ausscheidung rothen Kupferoxyduls.

**Le Noble's Reaction auf Aceton im Harn.** Setzt man acetonhaltigem Harn Nitroprussidnatrium und Ammoniak zu, so entsteht allmählich eine violette Färbung. Vergl. *Légal's* Probe.

**Leisner's Probe auf Harnzucker.** 5 cc Harn 0,1 %ig. Lösung von Safranin, 1 cc Harn und 2 cc Natronlauge werden zum Sieden erhitzt. Bei zuckerhaltigem Harn tritt Entfärbung ein.

**Lenz' Reaction auf Pilocarpin.** Beim Zusammenreiben des Alkaloïds oder seiner Chloride mit 100 Th. Calomel tritt eine graue bis schwarze Färbung in Folge Reduction des Calomels ein. Aus dem Pilocarpinnitrat muss nach *Nagelvoort* erst durch Ammoniak die freie Base abgeschieden und durch Chloroform extrahirt werden. Dann wird mit dem Extractrückstand obige Probe ausgeführt.

**Lepage's Reagens auf Alkaloïde s. *Marmé's* Reagens.**

**Letheby's Anilinreaction.** Anilin giebt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein auf 50° C. eine blaue Färbung.

**Lewin's Probe auf Gallenfarbstoff.** Die durch starkes Abkühlen des Harns erhaltene Ausscheidung harnsaurer Salze wird abfiltrirt, ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und diese Lösung auf Gallenfarbstoff (s. *Gmelin*) geprüft.

**Lewin's Modification der *Baudouin's*chen Probe (s. d.).**

**Lex' Phenolreaction.** Setzt man zu einer ammoniakalischen Phenollösung eine Lösung eines unterchlorigsauren Salzes (Chlorkalklösung 1:20) oder (*Cotton's* Modification) Bromwasser hinzu, so entsteht eine grüne Färbung, welche beim Erwärmen in Blau übergeht.

**Lieben's Acetonprobe.** Man fügt zu der zu prüfenden Lösung (z. B. zum Hardestillat) eine Lösung von Jod in Jodkalium und einige Tropfen Kalilauge, wodurch bei Gegenwart von Aceton Jodoform gebildet wird. Alkohol giebt dieselbe Reaction (vergl. *Gunning's* Probe).

**Liebermann's Reaction auf Cholesterin.** Eine Lösung von Cholesterinverbindungen in Essigsäureanhydrid, nach *Burchard* unter Zusatz von Chloroform, wird durch concentrirte Schwefelsäure rosa gefärbt. Die Farbe geht rasch in Blau und Grün über.

**Liebermann's Phenolreaction.** Beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure, in welcher 5% Natriumnitrit aufgelöst sind, entsteht eine blaue Färbung. Wasserzusatz bewirkt einen braunen Niederschlag.

**Liebermann's Reaction auf Diazokörper und Nitrosokörper.** Dieselben geben beim Eintragen in ein Gemenge von Phenol und Schwefelsäure intensive Färbungen.

**Liebig's Blausäureprobe.** Wird Blausäure nach Zusatz einiger Tropfen Kalilauge mit Schwefelammon verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure mit sehr wenig Eisenchlorid versetzt, so entsteht eine blutrothe Färbung.

**Liebig's Chininprobe.** Schüttelt man 0,5 g Chininsulfat mit 5 cc Aether 0,728 und 1 cc Ammoniak im verschlossenen Reagensglase, so sollen nach dem Absetzen zwei klar bleibende Schichten entstehen. Eine Trübung deutet auf Cinchonin und andere Nebenalkaloide. Vergl. die schärferen Proben von *Kerner, Schüfer, de Vry*.

**Liebig's Probe auf Cystin.** Das aus dem Harnsediment hergestellte Cystin giebt beim Kochen mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge schwarze Fällung von Schwefelblei.

**Lifschütz' Gemisch zur Lösung der Cellulose** besteht aus Schwefelsäure und Salpetersäure.

**Linde's Nachweis von Glycerin** (aus Fluidextracten abgeschieden). 1. Die Flüssigkeit wird mit verdünnter Sodalösung schwach alkalisch gemacht, hierauf auf einem Uhrglas mit Boraxpulver gemischt. Die Mischung giebt, falls Glycerin zugegen, am Platindraht in Weingeist- oder Gasflamme Grünfärbung. — 2. Rothes Lackmuspapier wird mit concentrirter Boraxlösung getränkt und dadurch gebläut. Benetzt man nun das Papier mit der wie vorher schwach alkalisch gemachten Glycerinlösung, so tritt je nach Concentration der letzteren rascher oder langsamer Röthung ein. (Vergl. *Hager's* Glycerinreaction).

**Lindo's Reaction auf Alkaloide.** Das Alkaloid wird in Schwefelsäure gelöst, sodann etwas Eisenchlorid zugefügt. Ueber die hierbei beobachteten Farbenreactionen vergl. *Hager, Pharm. Praxis* III, 64.

**Lindo's Reaction auf Nitrate und Nitrite.** 0,5 cc einer Lösung eines Nitrates oder Nitrites geben auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure 15%, eines Tropfens Resorcinlösung 10% und 2 cc reiner concentrirter Schwefelsäure eine purpurrothe Färbung.

**Lindo's Reaction auf Saccharin.** Dampft man Saccharin mit concentrirter Salpetersäure ein, versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen einer Lösung von Kalihydrat in 50 %ig. Alkohol und erwärmt, so treten nacheinander blaue, violette, purpurne und rothe Färbung ein.

**Lipp's Reaction auf Dextrin.** Eine kalt gesättigte Lösung von Bleiacetat wird auf 60° erwärmt, mit so viel Bleioxyd versetzt, dass die Masse fest wird, nach einiger Zeit mit Wasser extrahirt und filtrirt. Die so erhaltene Lösung erzeugt beim Kochen mit Dextrinlösung einen weissen Niederschlag.

**Löffler's Tinctionsflüssigkeit** (alkalische Methylenblaulösung) zum Nachweis der Tuberkelbacillen besteht aus der Mischung von 80 Volumtheilen concentrirter alkoholischer Methylenblaulösung auf 100 Volumtheilen Kalilauge (1 KOH in 10000 Th.).

**Livache's Probe für fette Oele** besteht in der Beobachtung der Gewichtszunahme der mit metallischem fein vertheiltem Blei angeriebenen Oele.

**Löwe's Lösung zum Nachweis der Glykose.** Man mischt eine Lösung von 16 g Kupfersulfat in 64 g Wasser mit 80 cc Natronlauge 1,34 und 6 bis 8 g Glycerin. Mit Glykoselösung oder zuckerhaltigem Harn giebt das Reagens beim Erwärmen einen rothen Niederschlag. Zur quantitativen Bestimmung bereitet man das Reagens nach anderer Angabe in folgender Weise: 15,621 g Kupferoxydhydrat (aus 40 g krystallisirtem Kupfersulfat hergestellt) werden noch feucht in 80 g Glycerin, 80 cc Natronlauge 1,34 und 160 cc Wasser bis zur Auflösung erwärmt und mit Wasser auf 1155 cc verdünnt. 10 cc dieser Lösung entsprechen 0,05 g Glykose. Vergl. *Fehling's* Lösung.

**Löwenthal's Reagens auf Glykose** ist eine Lösung von 60 g Weinsäure, 240 g Natriumcarbonat, 5 g krystallisirtem Eisenchlorid in 500 cc heissem Wasser. Glykoselösung oder zuckerhaltiger Harn bewirken, damit gekocht, eine braune Fällung.

**Looff's** Reagens auf Morphin ist *Fröhde's* Reagens in verschiedenen Concentrationen, wobei verschiedene Farbenübergänge auftreten. Näheres Apoth.-Ztg. 1896, 449.

**Luchini's** Reagens auf Alkaloide ist eine in der Hitze bereitete Auflösung von Kaliumdichromat in conc. Schwefelsäure. Veratrin giebt mit dem Reagens Gelbfärbung.

**Lücke's** Probe auf Hippursäure. Hippursäure giebt, mit starker Salpetersäure gekocht und abgedampft, beim Erhitzen des Rückstandes einen starken Geruch nach Nitrobenzol.

**Lugol's** Lösung zum Nachweis von Eiweiss im Harn ist eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Jod in Jodkalium.

**Lunge's** Prüfung auf Salpetrigsäure beruht auf der *Grüss's*chen Reaction (s. d.) mit Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin, die jedoch nach *Lunge* in einer Lösung (in verdünnter Essigsäure) vorrätig gehalten werden. Salpetrigsäurehaltige Flüssigkeiten geben mit dem Reagens Rothfärbung. — Zur quantitativen Bestimmung ist die Reaction verworfen durch: *Lunge* und *Lwoff's* Prüfung auf Salpetrigsäure. Colorimetrische Prüfung mittels einer Lösung aus 0,1 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 100 cc Wasser, 5 cc Eisessig und 1 g Sulfanilsäure in 100 cc Wasser. Die Normallösung enthält  $\frac{1}{100}$  mg Nitritstickstoff in 1 cc (0,0493 Natriumnitrit werden in 100 cc Wasser gelöst, 10 cc der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure auf 100 cc aufgefüllt). Man verdünnt in zwei Glaszylindern je 1 cc des Reagens mit 40 cc Wasser, setzt 5 g festes Natriumacetat und 1 cc der Normallösung beziehentlich der zu prüfenden Lösung zu und vergleicht die Färbungen. — *Lunge* und *Lwoff's* Prüfung auf Salpetersäure neben Salpetrigsäure. Colorimetrische Bestimmung mittels Lösung von 0,2 g Brucin in 100 cc concentrirter reiner Schwefelsäure. Man mischt je 1 cc Normallösung (10 cc einer Lösung von 0,0721 g  $\text{KNO}_3$  in 100 cc  $\text{H}_2\text{O}$  werden mit concentrirter Schwefelsäure auf 100 cc aufgefüllt) und 1 cc der zu prüfenden Lösung mit 1 cc Brucinlösung, füllt beide Proben mit concentrirter Schwefelsäure auf 50 cc auf, erhitzt auf 70 bis 80°, kühlt ab, nachdem Färbung schwefelgelb geworden, und vergleicht die Intensität der entstandenen Färbungen in geeigneten Glaszylindern. Obige Normallösung enthält  $\frac{1}{100}$  mg Nitratstickstoff in 1 cc.

**Lustgarten's** Reactionen auf Jodoform. 1. Erwärmt man wenig Phenol mit Kalilauge und 1 bis 2 Tropfen Jodoformlösung, so entsteht ein rother Beschlag, welcher in Alkohol mit gleicher Farbe löslich ist. — 2. Man löst 0,1 g Resorcin und ein Stückchen Natrium in 5 cc Alkohol. 5 Tropfen der grünen Lösung werden im Reagenzglas mit der ätherischen Jodoformlösung vermischt und der Aether vorsichtig verdampft. Es entsteht eine kirschrothe Färbung, die durch Säuren zerstört, durch Alkalien wieder hergestellt wird.

**Lustgarten's** Reaction auf Naphtole s. *Wolff's* Reaction.

**Lux'** Prüfung auf fettes Oel im Mineralöl. In einem auf 200 bis 210° erhaltenen Paraffinbade werden zwei Reagenzgläser mit einigen Cubikcentimetern Oelprobe eine Viertelstunde lang erhitzt, wobei der einen Probe etwas Natronhydrat, der anderen einige Natriumschnitzelchen zugefügt werden. Enthält das untersuchte Oel auch nur 2% fettes Oel, so erstarrt entweder die eine oder andere der Proben, in der Regel aber beide, zu einer steifen Gallerte.

**Lyons' Mischung** zum Ausschütteln von Strychnin und Brucin besteht aus 3 Volumtheilen Aether und 1 Volumtheil einer Mischung von 88 cc Chloroform, 12 cc Alkohol und 2 cc Ammoniak.

**Mac Lagan'sche Cocainprobe.** 50 cc einer etwa 0,1 %ig. Cocainsalzlösung werden mit 2 bis 3 Tropfen Ammoniak versetzt und die Wandung des Glases mit einem Glasstab heftig gerieben. Während sich abscheidendes Cocain krystallinisch ausfällt, zeigt milchige Trübung die Anwesenheit amorpher Alkaloide (Isatropylcocain) an.

**Maïsch's** Probe auf Curcuma s. *Howie's* Probe.

**Mandelin's Alkaloidreagens** ist eine Lösung von 1 g Ammoniumvanadat in 200 g concentrirter Schwefelsäure. Dasselbe giebt mit Alkaloiden braune, rothe oder grüne Färbungen.

**Mangini's Alkaloidreagens** wird erhalten durch Behandeln von 3 Theilen Kaliumjodid und 16 Theilen Wismutjodid mit 3 Theilen Salzsäure. Giebt mit Alkaloidlösungen braune Fällungen. Vergl. *Dragendorff's* Reagens. Vor dem letzteren hat obiges Reagens den Vorzug, sich nicht mit Wasser zu trüben.

**Mann's Reagens** auf Wasser in Alkohol, Luft etc. 1 Theil Molybdänsäure und 2 Theile Citronensäure werden zusammengerieben, geschmolzen, in Wasser gelöst, mit der Lösung Filtrirpapier getränkt und bei 100° getrocknet. Dieses blaue Papier wird an feuchter Luft, in wasserhaltigem Alkohol, Aether etc. durch Wasseraufnahme wieder weiss.

**Maréchal's Probe** auf Gallenfarbstoffe. Man fügt 2 oder 3 Tropfen Jodtinctur zu einem sauren oder neutralen Harn — bei Gegenwart von Gallenfarbstoff tritt smaragdgrüne Farbe auf (s. *Smith*).

**Marmé's Reagens** auf Alkaloide (Kaliumcadmiumjodid). Man trägt in eine kochende concentrirte Lösung von Kaliumjodid (4 Th. Jodkalium in 12 Th. Wasser) bis zur Sättigung Cadmiumjodid (2 Th.) ein und vermischt dann mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Kaliumjodidlösung. Die concentrirte Lösung ist haltbar, die verdünnte Lösung nicht. Mit Alkaloidlösungen giebt das Reagens weisse bis gelbliche Niederschläge. (*Dragendorff*, Ermittlung von Giften; *Hager*, Pharm. Praxis.) — Wird auch als *Lepage's* Reagens bezeichnet.

**Marque's Prüfung** auf Spartein. Sparteinsulfat mit einem Drittel seines Gewichts Chromsäure erwärmt, giebt durch Reduction der letzteren grüne Färbung, wobei zugleich prägnanter Geruch nach Cicutin auftritt.

**Marsh's Arsenprobe.** Aus einer Arsenigsäure- oder Arsensäurelösung, die frei von oxydirenden Substanzen sein muss, wird durch verdünnte Schwefelsäure und reines Zink Arsenwasserstoff entwickelt. Wird dieser durch eine glühende Röhre geleitet, so setzt sich hinter der glühenden Stelle metallisches Arsen ab. Wird der Arsenwasserstoff angezündet und eine kalte Porcellanplatte in die Flamme gehalten, so setzt sich an dieser ebenfalls Arsen ab. — Eine Modification von *Davy* besteht in der Verwendung von Natriumamalgam an Stelle von Zink und Schwefelsäure zur Entwicklung des Arsenwasserstoffs. — Die Modification von *Fleitmann* verwendet zur Wasserstoffentwicklung Zink und Natronlauge oder Kalilauge. — Die Modification von *Himmelmann* benutzt zum selben Zwecke Zink, Eisen und concentrirte Ammoniumchloridlösung.

**Masin'sche Lösung** ist eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid, von fast gleicher Zusammensetzung wie *Mayer's* Reagens (s. d.).

**Masset's Probe** auf Gallenfarbstoff s. *Gmelin's* Reaction.

**Mangin's Reagens** zur mikroskopischen Untersuchung von Geweben ist das ammoniakalische Oxychlorid des Rutheniums (Rutheniumroth).

**Maumené's Reaction** zur Unterscheidung von Oelen. Man misst die Temperaturerhöhung, welche beim Mischen der Oele mit concentrirter Schwefelsäure eintritt. Trocknende Oele erhitzen sich viel stärker als nicht trocknende.

**Maumené's Probe** auf Glykose. Man tränkt Streifen weisser Wolle mit 98%iger Zinkchloridlösung und trocknet dieselben. Mit Glykoselösung befeuchtet und auf 130° erhitzt färben sich die Fäden braun bis schwarz.

**Mayer's Reagens** auf Alkaloide (*Mayer'sche* Lösung, Kaliumquecksilberjodid). 18,546 Quecksilberchlorid und 49,8 Kaliumjodid werden in Wasser gelöst und auf 1 Liter verdünnt. Mit den meisten Alkaloiden giebt das Reagens in schwach saurer Lösung weisse Niederschläge und kann auch zur quantitativen Bestimmung benutzt werden. (*Dragendorff*, Analyse der Pflanzen; *Dragendorff*, Werthbestimmung; *Hager*, Pharm. Praxis.) —

Das Reagens ist auch unter den Namen: *Delf's* Reagens, *Planta's* Reagens, *Tenard's* Reagens, *Winkler's* Reagens bekannt.

**Mehrn's** Reagens auf Albumin ist eine Mischung von 1 Th. Phenol, 1 Th. Essigsäure und 2 Th. Alkohol von 90%, welche Eiweiss bei Gegenwart von Salpetersäure oder Natriumsulfat fällt. Zu auf Eiweiss zu prüfendem Harn setzt man am besten ein halbes Volumen gesättigte Glaubersalzlösung zu.

**Melassez' Lösung** für die Darstellung der *Teichmann'schen* Häminkrystalle ist eine Flüssigkeit von dem specifischen Gewichte des Blutes (1,050 bis 1,057), bestehend aus 3,75 Gummischleim, 1,875 Natriumsulfat, 1,08 Natriumchlorid und 100,0 Wasser.

**Merget'sche** Probe zum Nachweis von Quecksilber. Ein Goldplättchen, auf welchem Quecksilber (z. B. mittels Zinnchlorürlösung aus Quecksilberharn) metallisch niedergeschlagen ist, wird in Seidenpapier gewickelt und dann in ein mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränktes und wieder getrocknetes Stück Filtrirpapier eingeschlagen. Das Ganze wird beschwert; bei Gegenwart von Quecksilber zeigt sich nach einigen Minuten an der inneren Fläche des Filtrirpapiers eine bräunliche Färbung. Um Quecksilberdämpfe nachzuweisen, zieht man mit der Silberlösung mittels eines Glasstabes Linien auf Filtrirpapier. Durch Quecksilberdämpfe werden dieselben dunkel gefärbt.

**Merget's** Probe auf Feuchtigkeit beruht auf Verwendung von Salzen, welche wie Palladiumchlorür oder Quecksilberchlorür im trocknen und wasserhaltigen Zustande verschiedene Färbung zeigen. Vergl. *Mann's* Reagens.

**Mertz' Prüfung** des Olivenöls. Von zwei Proben von Olivenöl wird die eine auf 250° erhitzt. Bei reinem Olivenöl wird dieselbe gegenüber der nicht erhitzten Probe viel blasser erscheinen.

**Messard's** Reagens zum Nachweis von Eiweissstoffen: Zuckerhaltiges Glycerin und Dämpfe von concentrirter Salzsäure.

**Messinger's** Probe auf Aceton. Acetonhaltige Flüssigkeiten geben beim Behandeln mit Jod und Natronlauge Jodoform. Zur quantitativen Bestimmung wird entweder das Jodoform gewogen (*Krümer*) oder das unverbrauchte Jod zurücktitrirt (*Messinger*).

**Meyer's Thiophenreaction.** Thiophen und Homologe geben mit einer Lösung von Iodin in concentrirter Schwefelsäure blaue Färbung.

**Meyer's Reaction** auf Leberthran. Echter Leberthran färbt sich beim Schütteln mit  $\frac{1}{10}$  seines Volumens Salpeterschwefelsäure (1 : 1) erst rosa, dann citronengelb. Andere Thrane zeigen diesen Uebergang nicht so rein oder geben bräunlich violette Färbung.

**Mezger's** Reaction auf Cocain. Die mit Salzsäure angesäuerte verdünnte wässrige Lösung eines Cocainsalzes giebt mit Kaliumchromat einen orangefarbenen Niederschlag.

**Millian's** Reaction zum Nachweis von Leinöl im Olivenöl. 40 g Olivenöl werden mit 60 g einer 20%igen Lösung von Kalihydrat in 70grädigem Alkohol gemischt, auf dem Wasserbad bis zur Verdampfung des Alkohols erhitzt, die entstandene Seife in warmem Wasser gelöst, durch Zusatz verdünnter Salzsäure die Fettsäuren abgeschieden und diese in 20 cc 90%igem Alkohol gelöst. Fügt man zu dieser Lösung 2 cc 8%ige alkoholische Silbernitratlösung bei 90°, so tritt bei Gegenwart von Leinöl im Olivenöl Braunfärbung ein.

**Millian's Modification** von *Bech's* Probe (s. d.).

**Millon's** Reagens auf Eiweissstoffe und Phenole ist eine zuerst in der Kälte, zuletzt unter mässigem Erwärmen bereitete Lösung von Quecksilber im gleichen Gewicht rauchender Salpetersäure 1,4, die sodann mit 2 Volumen Wasser verdünnt wird. Das Reagens enthält Mercur- und Mercurinitrat, sowie freie Salpetersäure und Salpetrigsäure. Eiweissstoffe geben mit dem Reagens, besonders beim Erwärmen einen ziegelrothen Niederschlag. Ebenso verhalten sich alle aromatischen Substanzen, welche eine Hydroxyl- oder Methoxylgruppe enthalten; eine zweite Hydroxyl- oder eine Nitrogruppe im



Kern verändern jedoch die Reaction (*Nickel*). So giebt Resorcin gelbe, Hydrochinon orange, Pyrogallol braune Färbung. — Modification *Kintschgen-Gintl* des *Millon'schen* Reagens: Einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd setzt man etwas salpetrigsaures Kalium zu und fügt erst beim Gebrauch die nöthige Menge Salpetersäure zu. Das salpetrigsaure Kalium muss von etwaigem Gehalt an kohlenasaurem Kali befreit sein (durch Einleiten von Salpetrigsäure). Vergl. *Gallois'*, *Hoffmann's*, *Plugge's* Reagens.

*Millon's* Reagens auf Salicylsäure ist eine 10%ige Lösung von Mercurinitrat in verdünnter Salpetersäure; dasselbe giebt mit Salicylsäure intensiv rothe Färbung.

*Mitscherlich's* Reaction auf Phosphor beruht auf dem Leuchten der Phosphordämpfe im Dunkeln bei Gegenwart von Wasserdampf.

*Mohr's* Reagens auf freie Säuren, insbesondere auf Salzsäure (im Magensaft) ist ein Gemisch von 20 cc einer 10%igen Kaliumrhodanid-Lösung und 5 cc einer 5%igen Eisenoxydacetat-Lösung. Salzsäure giebt mit dem Reagens eine kirschrothe Färbung mit bräunlichem Stich; mehr Salzsäure giebt eine kastanienbraune Färbung. Die Probe wird auch *Rheock's* Probe genannt.

*Mohr's* Probe auf Glykose s. *Moore's* Probe.

*Molisch's* Reaction auf Kohlehydrate. Man schüttelt  $\frac{1}{2}$  bis 1 cc der zu prüfenden Lösung mit 2 Tropfen einer 15 bis 20%igen alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Naphthol oder Thymol. Auf Zusatz des gleichen Volumens concentrirter Schwefelsäure zu der Flüssigkeit tritt bei Gegenwart von Kohlehydraten (und verschiedenen anderen Substanzen) Violettfärbung ein (Furfuralreaction). Bei Wasserzusatz erfolgt blaviolette Färbung. In Alkohol, Aether oder Kalilauge löst sich dieselbe mit gelber Farbe.

*Moore's* Probe auf Glykose und Harnzucker. Beim Erhitzen von Glykose oder Harnzucker haltigen Flüssigkeiten mit Kalihydrat tritt Braunfärbung und nach dem Uebersättigen mit Säure Caramelgeruch auf. Die Probe wird auch als *Mohr's* Probe oder *Pelouze's* Probe citirt. Vergl. ferner *Heller's* Probe.

*Müller's* Probe auf Cystin. Wird das aus Harnsediment hergestellte Cystin in warmer Kalilauge gelöst, mit Wasser verdünnt und Nitroprussidnatrium zugefügt, so entsteht eine purpurviolette Färbung.

*Müller's* Flüssigkeit zum Härten mikroskopischer Präparate ist eine Lösung von 20 g Kaliumdichromat und 10 g Natriumsulfat in 1 Liter Wasser.

*Mulder's* Probe auf Glykose. Erhitzt man eine glykosehaltige Lösung oder zuckerhaltigen Harn mit Indigoschwefelsäurelösung und neutralisirt vorsichtig mit Soda, so tritt durch Reduction des Indigofarbstoffs Farbenwechsel von Grün, Roth in Gelb ein. Durch Einwirkung von Luft tritt wieder Blaufärbung ein. — Nach *Vogel's* Modification wird statt Indigolösung Lackmus verwendet, *Neumann-Wender* (s. d.) wendet Methylenblaulösung an.

*Mulder's* Xanthoproteinreaction. Wird ein Eiweisskörper mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit unter theilweiser oder gänzlicher Lösung des Niederschlags citronengelb; Albumosen und Pepton erleiden die Gelbfärbung bereits in der Kälte. Beim Uebersättigen mit Ammoniak oder Alkalien geht die Färbung in Orange gelb über.

*Musculus'* Reagens auf Harnstoff (Fermentpapier). Faulender Harn wird filtrirt, das Filter ausgewaschen, mit Curcuma gefärbt und als Reagenspapier aufbewahrt. Mit Harnstoff zusammengebracht, bewirkt das auf dem Papier haftende Ferment eine Spaltung des Harnstoffs und das dabei auftretende Ammoncarbonat färbt den Curcumafarbstoff braun.

*Neelsen's* Karbolfuchsin zum Nachweis von Tuberkelbacillen im Sputum wird dargestellt, indem eine 5%ige wässrige Karbolsäurelösung mit einer concentrirten alkoholischen Fuchsinlösung bis zur Sättigung versetzt wird. (In 100 g Wasser werden 5 g krystallisirte Karbolsäure gelöst und 10 g Alkohol, worin 1 g Fuchsin gelöst ist, zugegeben.) Aehnlich sind *Ehrlich's* und *Ziehl's* Karbolfuchsinlösungen zusammengesetzt.

*Nessler's* Reagens auf Aldehyd. Mit *Nessler's* Ammonreagens (s. d.)

oder einer Lösung von Jodquecksilberjodkalium und Barytwasser giebt Aldehyd einen braunschwarzen Niederschlag, welcher nicht, wie der durch Ammoniak hervorgerufene, in Cyankalium löslich ist.

Nessler's Reagens auf Ammonsalze ist eine alkalische Lösung von Quecksilberchlorid-Jodkalium und giebt mit freiem Ammoniak wie mit Ammonsalzen eine gelbe bis röthlich-braune Färbung oder Fällung. Das Reagens wird nach sehr verschiedenen Vorschriften angefertigt, z. B. den folgenden: I. 50 g Kaliumjodid werden in 50 cc heissem Wasser gelöst und so viel einer concentrirten heissen Quecksilberchloridlösung (ca. 20 bis 25 g  $\text{HgCl}_2$ ) zugesetzt, dass der dadurch gebildete Niederschlag sich nicht mehr löst. Nach dem Filtriren setzt man eine Lösung von 150 g Kalihydrat in 300 cc Wasser zu, verdünnt auf einen Liter, fügt noch 5 cc der Quecksilberchloridlösung hinzu, lässt den Niederschlag absetzen und decantirt (*Kubel*). — II. 2 g Jodkalium werden in 5 g Wasser gelöst und 4 g Quecksilberchlorid bez. so viel, dass beim Erwärmen noch etwas ungelöst bleibt, eingetragen. Nach dem Erkalten wird mit 20 g Wasser verdünnt, filtrirt und 80 cc einer Lösung von 1 Gewichtstheil Kalihydrat in 2 Gewichtstheilen Wasser zugefügt (*Ludwig*, Medicin. Chemie).

Nessler's Reagens auf Weinfarben ist eine Lösung von 7 Th. Alaun, 10 Th. Natriumacetat in 100 Th. Wasser.

Neubauer's Probe auf Gallensäuren ist eine Modification der *Pettenkofer'schen* Reaction. Einige Tropfen Harn werden im Wasserbade verdampft, ein Tropfen Zuckerlösung 1:500 und ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Gegenwart von Gallensäuren tritt am Rande eine violettrothe Färbung auf.

Neubauer's Prüfung auf Chloroformgehalt des Harns. Man treibt einen Luftstrom durch den Harn, leitet denselben dann durch eine glühende Porzellanröhre und darauf durch Silbernitratlösung. War Chloroform im Harn zugegen, so fällt Chlorsilber aus.

Neumann-Wender's Alkaloidreagens ist Furfurolschwefelsäure (5 Tropfen Furfuröl in 10 cc reiner concentrirter Schwefelsäure), s. *Weppen's* Veratrinreaction.

Neumann-Wender's Probe auf Glykose im Harn. 1 cc des zehnfach verdünnten Harns wird mit je 1 cc Methylenblaulösung (1:1000) und Normalkalilauge versetzt, sodann mit 2 cc Wasser verdünnt und eine Minute im Kochen erhalten. Entfärbt sich hierbei die Lösung völlig, so enthält der Harn Zucker. Vergl. *Mulder's* Probe.

Nickel's Nachweis von Mineralsäuren neben organischen Säuren beruht darauf, dass nur bei Gegenwart ersterer Holz durch Phloroglucin gefärbt wird. Bei Gegenwart von 0,5 % Salzsäure im Essig wird z. B. nach Zusatz von Phloroglucin und Eintauchen eines Stücks Coniferenholzes oder Holschiffpapiers nach einmaligem Aufkochen bald eine deutliche Färbung erhalten.

Nickel's Farbenreactionen der Kohlenstoffverbindungen vergl. Zeitschr. anal. Chemie 1889, 244 fig., s. ferner unter *Millon's* Reagens.

Nivière und Hubert's Nachweis von Fluor im Wein. Aus dem durch Ammoncarbonat schwach alkalisch gemachten Wein wird mit Chlorcalciumlösung etwa vorhandenes Fluor als Fluorcalcium gefällt. Im versachten Niederschlage wird durch Erhitzen mit Kieselsäure und Schwefelsäure Fluor als Fluorsilicium in bekannter Weise nachgewiesen.

Noll's Reagens ist eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium.

Nylander's Lösung zum Nachweis von Glykose. 2 g Wismutsubnitrat und 4 g Seignettesalz werden in 100 g 8 % iger Natronlauge aufgelöst. Auf 10 Theile der zu untersuchenden Lösung (Zuckerharn) fügt man 1 Theil Reagens zu und kocht. Schwärzung der Flüssigkeit durch Reduction des Wismutsalzes zeigt Glykose an. — Diese Lösung ist auch unter dem Namen *Almén's* Lösung bekannt.

Obermeier's Reaction auf Indican. Der Harn wird mit Bleizucker versetzt und das Filtrat der entstandenen Fällung mit einer  $\frac{1}{2}$  % igen Lösung

von Eisenchlorid in rauchender Salzsäure 1,19 geschüttelt. Extrahirt man nun mit Chloroform, so färbt sich dieses, falls Indican anwesend war, blau.

Oliver's Reagenspapier zum Nachweis von Eiweiss und Zucker im Harn sind mit bekannten Eiweiss- und Zuckerreagentien getränkte Filtrirpapiere. Papiere zum Nachweis von Eiweiss: Pikrinsäure und Citronensäure; Natriumwolframat und Citronensäure; Kaliumquecksilberjodid und Citronensäure; getrennte Papiere mit Kaliumferrocyanid und Citronensäure. Papiere zum Nachweis von Zucker: Indigocarmin und Natriumcarbonat getrennt. — Näheres über diese auch unter dem Namen *Geissler'sche* bekannten Reagenspapiere siehe Ph. C. 24, 431. 25, 8.

Ost'sche Kupferlösung zur Zuckerbestimmung enthält in 1 Liter 23,5 g krystallisirtes Kupfersulfat, 250,0 g Natriumcarbonat und 100,0 g Kaliumbicarbonat. Vergl. *Soldani's* Lösung.

Otto's Reaction auf Pikrotoxin. Die gelb gefärbte Lösung des Alkaloids in concentrirter Schwefelsäure färbt einen in dieselbe gebrachten Tropfen einer Lösung von rothem chromsaurem Kali an der Berührungszone rothbraun, beim Mischen färbt sich die Lösung grün.

Otto's Morphinreaction. Eine Morphinlösung giebt mit einer Lösung von Salzsäure, Eisenchlorid und Kaliumferrocyanid einen Niederschlag von Berlinerblau.

Otto's Modification der *Fehling'schen* Lösung (s. d.) ist eine Lösung von 1 Th. Kupfersulfat und 8 Th. Weinsäure in 20 Th. Wasser, welche mit so viel Natronlauge versetzt wird, dass eben eine klare Lösung entsteht.

Pacini's Flüssigkeit I und II sind Einschlussflüssigkeiten für mikroskopische Schnitte und bestehen aus: I. Sublimat 1 Th., Chlornatrium 2 Th., Glycerin 25 Bé. 13 Th., Wasser 118 Th. II. Sublimat 1 Th., Essigsäure 2 Th., Glycerin 25 Bé. 43 Th., Wasser 275 Th.

Pagel's Probe auf Phosphorigsäure in Phosphorsäure. Phosphorigsäure giebt beim Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Pannum's Probe auf Eiweiss. Eine mit Essigsäure stark angesäuerte Flüssigkeit (Harn) giebt beim Kochen mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat oder Natriumchlorid bei Gegenwart von Eiweiss eine Coagulation.

Paul's Reaction auf Gallenfarbstoffe. Wird normaler (auch zucker- oder eiweisshaltiger) Harn mit Methylviolett gefärbt, so behält der Farbstoff seine Nüance; enthält der Harn aber Gallenfarbstoffe, so geht die violette Farbe in eine mehr blutrothe über.

Papasogli's Reaction auf Rohrzucker siehe *Reich's* Reaction.

Pavy's Lösung zum Nachweis von Glykose. 4,158 g krystallisirtes Kupfersulfat, 20,4 g Kaliumnatriumtartrat, 20,4 g Aetzkali werden in Wasser gelöst, 800 cc Ammonflüssigkeit 0,88 hinzugefügt und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 10 cc dieser Lösung entsprechen 0,005 g Glykose. Ist alles Kupfersalz zu Oxydul reducirt, so ist die Lösung farblos. Vergl. *Fehling's* Lösung.

Pellagri's Morphinreaction. Morphin wird in conc. Salzsäure gelöst, einige Tropfen conc. Schwefelsäure hinzugefügt und eingedampft. Es entsteht eine deutliche Purpurfärbung. Fügt man nun wieder etwas Salzsäure und sodann saures kohlensaures Natrium bis zur neutralen Reaction und schliesslich etwas alkoholische Jodlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit tief smaragdgrün.

Pellet's Lösung zur Bestimmung der Glykose. 68,7 g Kupfersulfat, 200 g Natriumchlorid, 100 g wasserfreies Natriumcarbonat und 6,87 g Ammoniumchlorid werden heiss in Wasser gelöst und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 10 cc der Lösung werden von 0,05 g Glykose reducirt. Vergl. *Fehling's* Lösung.

Pelouze's Probe = *Moore's* Probe.

Pennoldt's Probe auf Aceton im Harn. Einige Krystalle Orthonitrobenzaldehyd werden in Wasser gelöst, das auf Aceton zu prüfende Harndestillat

zugefügt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die Mischung wird bei Gegenwart von Aceton gelb, dann grün und scheidet nach einigen Minuten Indigo ab.

**Penzoldt's Probe auf Zucker im Harn mit Hilfe von Ehrlich's Reagens.** Der Harn wird stark alkalisch gemacht und mit Diazobenzolsulfosäurelösung 1 : 60 versetzt; zugleich wird mit normalem Harn eine Controlprobe vorgenommen. Letzterer wird durch das Reagens gelbroth gefärbt, zuckerhaltiger Harn wird bald dunkelroth und undurchsichtig.

**Penzoldt's Probe auf Naphthalinharn.** Lässt man zu einer Spur Naphthalinharn 1 cc concentrirte Schwefelsäure fließen, so färbt sich der auf der Säure schwimmende Harn sofort dunkelgrün, später färbt sich die Säure ebenso.

**Perenyl'sche Flüssigkeit, eine Erhärtungsflüssigkeit für mikroskopische Präparate,** ist eine Lösung von 4 Vol. Salpetersäure 10%, 3 Vol. Alkohol und 3 Vol. Chromsäurelösung 0,5%.

**Perrot's Reagens auf ätherische Oele** ist eine Lösung von Dimethylanilinviolett in Eisessig und verdünntem Alkohol. Dasselbe giebt mit vielen Aethern, Aldehyden, Phenolen u. s. f. charakteristische Färbungen, wirkt aber auf fette Oele und Kohlenwasserstoffe nicht ein. Daher lassen sich mit diesem Reagens manche Verfälschungen ätherischer Oele erkennen.

**Persoz's Lösung zur Unterscheidung der Gespinnstfasern** wird hergestellt, indem 10 g Zinkchlorid in 10 g Wasser gelöst und die Lösung mit 2 g Zinkoxyd geschüttelt wird. Digerirt man mit dieser Zinkoxydchloridlösung ein Gespinnst bei 30 bis 40°, so löst sich die darin enthaltene Seide auf.

**Pettenkofer's Reaction auf Gallensäuren.** Beim Zusatz von Rohrzucker und concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung der Gallensäuren (im Harn) tritt eine intensiv purpurrothe Färbung auf. — Modification von *Strassburg*. Man löst etwas Rohrzucker im Harn, trinkt mit der Lösung Filtrirpapier und bringt auf dasselbe nach dem Trocknen einen Tropfen Schwefelsäure. Die rothe Färbung ist dann besonders im durchfallenden Lichte zu beobachten. — Modification von *Drechsel* besteht in Verwendung von Phosphorsäure statt Schwefelsäure und Erwärmen. — Modification von *Udransky*. Statt Rohrzucker und Schwefelsäure wird Furfurolschwefelsäure verwendet. (Siehe auch *Neubauer's* Probe.) In ihrer Umkehrung ist die *Pettenkofer'sche* Reaction auch zum Nachweis auf Zucker zu gebrauchen, z. B. in Glykosiden, siehe *Brunner's* Reaction auf Digitalin.

**Piria's Tyrosinreaction.** Das fragliche Harnsediment wird mit wenig concentrirter Schwefelsäure erwärmt, verdünnt, mit Calciumcarbonat entsäuert und das Filtrat mit Eisenchloridlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Tyrosin färbt sich die Flüssigkeit violett. — Nach *Piria-Staedeler* wird das Harnsediment mit wenig concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat entsäuert, gekocht, filtrirt und tropfenweise verdünnte Lösung von Eisenchlorid zugesetzt.

**Planta's Alkaloidreagens s. Mayer's Reagens.**

**Plugge's Phenolreaction.** Eine verdünnte Phenollösung färbt sich beim Kochen mit Mercuronitratlösung, welche eine Spur Salpetrigsäure enthält, intensiv roth. Zugleich wird metallisches Quecksilber abgeschieden und ein Geruch nach Salicylöl entwickelt. Vergl. *Fresenius' Phenolreaction*. — *Plugge's* Reagens giebt auch mit Eiweiss eine Rothfärbung, ähnlich der mit *Millon's* Reagens erhaltenen.

**Plugge's Reagens auf Ammoniakgummi.** 80 g Aetsnatron werden in Wasser gelöst, unter Abkühlen 20 g Brom eingetragen und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. Ein Tropfen dieser Lösung einer unter Zusatz verdünnter Natronlauge gefertigten wässerigen oder alkoholischen Lösung von Ammoniakgummi hinzugefügt, erzeugt sofort eine rasch verschwindende, prächtig violette Färbung.

**Podwyssotski's Reaction auf Emetin.** Emetin giebt mit einem Tropfen einer gesättigten Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium in con-

centrirter Schwefelsäure braune Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure in Blau übergeht.

**Pollaci's Phenolreaction.** Beim Behandeln mit Chromsäuregemisch färbt sich Phenol braun.

**Posner's Reaction** auf Pepton und Albumin im Harn. Der alkalisch gemachte Harn wird im Reagensglase vorsichtig mit verdünnter, fast farbloser Kupfersulfatlösung überschichtet. Pepton bewirkt in der Kälte, Eiweiss beim Erwärmen eine violette Zone. Vergl. *Brücke's*, *Rose's* Biuretreaction.

**Pontet's Reagens** für fette Oele (Elaïdinreaction). Man bringt 10 g Oel, 5 g Salpetersäure von 40 bis 42° Bé. und 1 g Quecksilber in ein Reagenrohr, löst das Quecksilber durch 8 Minuten andauerndes Schütteln, lässt 20 Minuten stehen und schüttelt wieder eine Minute lang. Verschiedene Fette zeigen verschiedenes Verhalten in Bezug auf Festwerden und Färbung. Am raschesten erstarren Olivenöl und Erdnussöl. — Nach anderer Angabe werden 50 cc Oel mit 12 g Quecksilber und 15 g Salpetersäure 1,35 vermischt, wobei nur Olivenöl und Mandelöl erstarren sollen, andere Oele dagegen nicht.

**Pradine's Reagens** auf fremde Farbstoffe im Wein ist eine gesättigte Lösung von Ammoniak in Aether. Beim Schütteln der Lösung mit Wein sollen in demselben vorhandene fremde Farbstoffe vom Aether aufgenommen werden.

**Preyer's Kohlenoxydprobe.** 3 bis 4 Tropfen des Kohlenoxydblutes werden mit 10 cc Wasser und 5 cc Cyankaliumlösung (1 : 2) 5 Minuten auf 30° erwärmt. Während das Spectrum normalen Blutes durch diese Behandlung den Absorptionstreifen des Sauerstoff-Hämoglobins verliert und an Stelle desselben ein breites Absorptionsband zeigt, bleibt das Spectrum des Kohlenoxydblutes unverändert.

**Payer's Blausäureprobe.** Als Reagens dient eine sehr verdünnte alkoholische Guajakharztlösung, welche eine Spur Kupfersulfatlösung enthält. Nähert man dieser in einer Porzellanschale befindlichen Mischung einen mit Blausäure befeuchteten Glasstab, so entstehen in der Flüssigkeit blaue Streifen; beim Umrühren färbt sich die ganze Lösung blau. Vgl. *Schönbein* und *Pagenstecher's* Reaction.

**Prollius' Lösung** zum Ausziehen der Chinarinde (für die Bestimmung der Chinsalkaloide) ist ein Gemisch von 88 Aether, 8 absolutem Alkohol und 4 Salmiakgeist.

**Purdy's Lösung** zur Probe auf Glykose enthält 4,15 g Kupfersulfat, 10 g Mannit, 20,4 g Kalihydrat, 300 cc Ammoniak 0,88, 50 g Glycerin in Wasser auf 1 Liter gelöst. 25 cc der Lösung werden durch 0,015 g Traubenzucker reducirt. Vergl. *Fehling's* Lösung.

**Puscher's Probe** auf Alkohol in ätherischen Oelen. Auf den Boden eines Reagensglases giebt man einige Tropfen des ätherischen Oels, an die Innenwand des oberen Theiles der Röhre stäubt man etwas Fuchsin oder führt dieses auf einem Wattebäuschchen ein. Beim Kochen entweicht zuerst der Alkoholdampf, welcher das Fuchsin mit rother Farbe löst.

**Rafaele's Modification** von *Spiegler's* Reagens (s. d.).

**Raspall's Reaction** auf Eiweissstoffe. Dieselben färben sich mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure roth. Vergl. *Schultze's* Furfurolreaction.

**Reich's Reaction** auf Rohrzucker. Rohrzuckerlösung mit Kobaltnitratlösung versetzt, giebt auf Zusatz von Natronlauge eine violette Färbung. Nach *Dupont* stört Anwesenheit von Glycerin, Milchsucker, Glykose und Invertzucker die Reaction nicht, Dextrin und Gummi sind dagegen durch Fällen mit Bleiessig oder Barytwasser zu entfernen.

**Reichardt's Prüfung** auf Arsen im Harn. 200 cc Harn werden mit etwas Aetznatron (2 g) eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und dann im *Marsh'schen* Apparat geprüft.

**Reichardt's Reaction** auf Salpetersäure (Brucinreaction). Setzt man zu einer Auflösung von Brucin in concentrirter Schwefelsäure einige Tropfen einer Salpetersäure haltigen Flüssigkeit, so tritt rosenrothe bis tiefrothe

Färbung ein. Noch bei Verdünnung der Salpetersäure 1:100 000 tritt die Reaction ein.

**Reichert-Meißl's** Zahl giebt die Anzahl Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Normal-lauge an, welche zur Neutralisation der aus 5 g eines bestimmten Fettes nach besonderer Vorschrift gewonnenen flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind. Die früher übliche *Reichert'sche* Zahl gab dieselbe Angabe für 2,5 g Fett; die *Reichert'schen* Zahlen sind also halb so gross wie die *Reichert-Meißl'schen*.

**Reichl's** Probe auf Glycerin. Gleiche Theile Glycerin, Karbolsäure und Schwefelsäure werden zusammengeschmolzen, auf 120° erhitzt, die braungelbe feste Masse nach dem Abkühlen mit Wasser übergossen und Ammon zugetropft, wobei sich die Masse mit prachtvoll carminrother Färbung auflöst.

**Reichl-Mikesch's** Reagens auf Eiweissstoffe besteht aus Benzaldehyd und Ferrisulfat haltiger Schwefelsäure.

**Reinsch's** Arsenprobe. Eine Lösung von Arsenig- oder Arsensäure in Salzsäure wird durch Kupfermetall reducirt. Es entsteht ein grauer Ueberzug von Arsenkupfer auf dem Metall. Auch Antimon und Quecksilber zeigen ähnliches Verhalten; deren Abwesenheit muss daher erwiesen sein, bevor auf Arsen geschlossen wird. Die Probe wird auch als *Hager's* empirische Arsenprobe (Kramatomethode) bezeichnet.

**Remak'sche** Flüssigkeit, ein Erhärtungsmittel für mikroskopische Präparate, ist eine Mischung von 50 cc wässriger 20%iger Kupfersulfatlösung, 50 cc Alkohol 25° und 35 Tropfen rectificirtem Holzessig.

**Renard's** Nachweis von Arachisöl beruht auf Isolirung der Arachinsäure (Schmelzpunkt 74 bis 75°) vermittle ihres Bleisalzes, welches vom ölsapren Blei durch Aetherextraction befreit werden kann. Näheres Chem.-Ztg. 1895, 451.

**Reuter's** Prüfung des Phenacetin auf einen Gehalt von p-Amidophenetol. Phenacetin wird mit reinem Chloralhydrat geschmolzen; eine dabei eintretende Violettfärbung zeigt einen Gehalt von Amidophenetol an. (Schwache Rosafärbung zeigen auch die reinsten Handelspräparate).

**Reynold's** Probe auf Aceton im Harn. Man schüttelt das Harndestillat mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd (aus Sublimat und Kalilauge) und filtrirt. Im Filtrat findet sich, falls Aceton zugegen war, Acetonquecksilber gelöst und daher Quecksilber nachweisbar.

**Rheoch's** Probe auf freie Mineralsäuren siehe *Mohr's* Probe.

**Richardson's** Reaction auf  $\alpha$ -Naphthol. 0,04 g Naphthol und 0,05 cc Normalnatronlauge werden in 1 bis 2 cc Wasser gelöst. Hierzu setzt man eine Mischung aus 0,05 g Sulfanilsäure, gelöst in 5 cc Normalnatron, und 0,02 Natriumnitrit gelöst in 5 cc Normalschwefelsäure.  $\alpha$ -Naphthol giebt hierbei dunkelblutrothe Färbung, die beim Zusatz verdünnter Schwefelsäure in Braun übergeht.  $\beta$ -Naphthol bewirkt nur eine röthlich gelbe Färbung.

**Richmont's** Salpetersäurereaction. Man mischt die zu prüfende Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und schichtet Eisenvitriollösung darüber. Eine von Purpurroth in Braun übergehende Farbenreaction zeigt Salpetersäure an. — Auch *Desbassin's* Reaction genannt.

**Riegler's** Reagens auf Eiweissstoffe ist Asaprol (naphtholsulfosaures Calcium). Albumin, Albumosen, Pepton, Pepsin werden durch Asaprol aus saurer Lösung gefällt, die Niederschläge der drei letztgenannten sind in der Wärme löslich.

**Rinnmann's** Zinkprobe. Wird Zinkoxyd auf Kohle mit Kobaltsolution (Lösung von Kobaltnitrat) stark erhitzt, so entsteht eine grüne Färbung.

**Ripart'sche** Flüssigkeit, ein Beobachtungsmittel für Mikroskopie, besteht aus 75 Th. Kampherwasser, 75 Th. destillirtem Wasser, 1 Th. Eisessig, 0,8 Th. Kupferacetat, 0,8 Th. Kupferchlorid.

**Ritsert's** Glycerinprobe. Wird 1 cc Glycerin mit 1 cc Ammoniakflüssigkeit zum Sieden erhitzt und 3 Tropfen 5%ige Silbernitratlösung zu-

gesetzt, so soll die Flüssigkeit innerhalb 5 Minuten nicht verändert werden. Durch diese Prüfung soll besonders arsenige Säure nachgewiesen werden, sowie Acrolein und Ameisensäure; neuere Arbeiten haben aber die Unzuverlässigkeit der Probe erwiesen.

**Ritsert's Reaction für Phenacetin.** 0,1 g Phenacetin werden mit 1 cc concentrirter Salzsäure 1 Minute gekocht, sodann mit 10 cc Wasser verdünnt, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit 8 Tropfen 8%iger Chromsäurelösung versetzt, worauf die Flüssigkeit allmählich rubinrothe Farbe annimmt.

**Ritsert's Sulfonalreaction.** Wird Sulfonal mit Gallus- oder Pyrogallussäure erhitzt, so tritt Mercaptangeruch auf.

**Robert's Probe auf Eiweiss.** Uberschichtet man eine gesättigte Lösung von Kochsalz in 5%ig. Salzsäure mit dem zu prüfenden Harn, so entsteht bei Gegenwart von Eiweiss eine weisse Zonenreaction.

**Robinet's Morphinreaction.** Eine neutrale Morphinesalzlösung, mit einer verdünnten, Oxychlorid enthaltenden Lösung von Eisenchlorid versetzt, nimmt eine bald vorübergehende blaue Färbung an.

**Roch's Probe auf Eiweiss im Harn.** Salicylsulfonsäurelösung giebt mit Eiweiss eine Fällung.

**Rose's Biuretreaction auf Eiweisstoffe.** Wird Eiweisslösung mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann tropfenweise unter Schütteln verdünnte Kupfersulfatlösung (17 bis 18 g krystallisirtes Kupfersulfat in 1 Liter Wasser) zugegeben, so nimmt die Flüssigkeit zuerst rosa, dann violette, zuletzt blaue Färbung an, welche letztere gegenüber der Farbe normaler alkalischer Kupferlösung stark rothetichig ist. Vgl. *Brücke's* Biuretreaction und *Pomer's* Reaction.

**Rosenbach's Probe auf Gallenfarbstoff.** Durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen 5%iger Chromsäurelösung soll sich gallenfarbstoffhaltiger Harn grün färben. Bei Mehrzusatz tritt braune Färbung ein. Siehe auch *Rosenbach's* Modification von *Gmelin's* Probe.

**Rosenstiehl's Anilinreaction s. Runge's Anilinreaction.**

**Rosin's Probe auf Gallenfarbstoff.** Man überschichtet den zu prüfenden Harn mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Jodlösung. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoff bildet sich ein grüner Ring.

**Rosbach's Giftprobe** besteht in der Prüfung der Einwirkung der Alkaloide auf Infusorien. Je nach dem Verdünnungsgrade ist die Einwirkung eine verschieden intensive.

**Roth's Reagens für fette Oele.** Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,4 mit nitrosen Dämpfen gesättigt und mit dem zu prüfenden Oele zusammengebracht, giebt je nach der Natur des Oels verschiedene Erscheinungen in Bezug auf Festwerden und Färbung. Vgl. *Poulet's* Elaidinreagens.

**Roussin's Krystalle.** Nicotin in ätherischer Lösung giebt mit ätherischer Jodlösung eine ölige Masse, aus der allmählich rubinrothe, dunkelblau reflectirende Krystalle sich abscheiden.

**de la Royère's Reaction auf fette Oele.** Einige Tropfen des zu prüfenden Oels werden mit 2 Tropfen einer durch gerade zureichenden Alkalizusatz entfärbten Fuchsinlösung versetzt. Fette Oele rufen durch die in ihnen enthaltenen freien Säuren Rothfärbung hervor. Nach *Halpher* hat das Reagens nur bedingten Werth, da auch Mineralöle säurehaltig sein können; auch könnte der Säuregehalt der Fette z. B. in Schmiermitteln durch alkalische Seifen gebunden sein. Seifen lassen sich übrigens mit durch Salzsäure gerade violett gefärbter Congorothlösung, welche von Seifen geröthet wird, nachweisen.

**Rubner's Reaction auf Harnzucker und Milchzucker.** Man setzt der zu prüfenden Lösung Bleiessig und Ammoniak zu und erwärmt; es entsteht bei Gegenwart von Harn- oder Milchzucker ein rother Niederschlag.

**Runge's Anilinreactionen.** a) Anilinlösung giebt bei Abwesenheit von Chlorammonium mit Chlorkalklösung eine purpurviolette Färbung, welche durch Säuren in Rosa übergeführt wird. (Nach einer Modification von

*Rosenstiel* setzt man, falls das Anilin unrein ist, nach dem Chlorkalkzusatz Aether hinzu, welcher sich bildende braune Producte aufnimmt, so dass die wässrige Flüssigkeit rein blau gefärbt bleibt). — b) Ein mit sehr verdünnter Anilinsalzlösung befeuchteter Fichtenspan wird gelb gefärbt.

**Runge's Reaction auf Rohrzucker.** Beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt Zucker eine Schwärzung — viele andere organische Körper verhalten sich natürlich ebenso.

**Sachse's Lösung zur Bestimmung von Traubenzucker** enthält in 1 Liter 18 g Quecksilberjodid, 25 g Kaliumjodid und 80 g Kalihydrat. Die modificirte

**Sachse-Heinrich's Lösung** enthält auf obige Mengen nur 10 g Kalihydrat. Die zu bestimmende ca. 5%ige Traubenzuckerlösung wird dem zum Kochen erhitzten Reagens zugesetzt, bis alles Quecksilbersalz reducirt ist; als Indicator dient Schwefelwasserstoffwasser, welches einer mit Essigsäure versetzten Probe zugesetzt wird. 40 cc Reagens werden von 0,1842 g Traubenzucker reducirt. (Ueber die Reductionszahlen anderer Zuckerarten s. Pharm. Centralh. 21, 211).

**Salkowsky's Probe auf Kohlenoxyd im Blut.** Man versetzt das zu prüfende Blut mit 19 Theilen Wasser und fügt das gleiche Volum Natronlange 1,84 zu. Kohlenoxydblut wird hierbei sofort weisslich getrübt, dann hellroth; später scheiden sich rothe Flocken an der Oberfläche der rosa gefärbten Flüssigkeit ab. Normales Blut wird durch Natronlange schmutzig braun verfärbt.

**Salkowsky's Cholesterinreaction.** Die zu prüfende Substanz, z. B. Lanolin, wird in Chloroform gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Bei Gegenwart von Cholesterin färbt sich das Chloroform blutroth, die Schwefelsäure nimmt grünliche Fluorescenz an. Man kann die Reaction auch als Zonenreaction ausführen und erhält dann bei Gegenwart von Cholesterin eine braunrothe Zone. Die Reaction wurde ursprünglich von *Hager* angegeben.

**Salkowsky's Probe auf Pepton im Harn.** 50 cc Harn werden mit Salzsäure versetzt und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, auf dem Wasserbade erwärmt, mit etwas Natronlange gelöst und einige Tropfen 1 bis 2%ige Kupfersulfatlösung zugefügt. Bei Gegenwart von Pepton tritt rothe Färbung ein.

**Salkowsky's Phenolreaction.** Phenollösungen werden auf Zusatz von Ammoniak und einigen Tropfen Chlorkalklösung blau oder grünlich gefärbt.

**Salkowsky's Reaction auf Kreatinin s. Weyl's Reaction.**

**Sandlund's Nachweis von Jod im Harn.** 5 cc Harn werden mit 1 cc Schwefelsäure (1:5) und 2 bis 3 Tropfen Natriumnitratlösung (1 g in 500 cc) versetzt und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Bei Gegenwart von Jod (bis  $\frac{1}{10000}$  %) färbt sich der Schwefelkohlenstoff.

**Schäfer's Chininprobe (Oxalatprobe).** 1 g krystallisirtes oder 0,85 völlig verwittertes Chininsulfat wird in 85 cc Wasser durch Kochen gelöst, worauf man eine Lösung von 0,3 g neutralem krystallisirtem Kaliumoxalat in 5 cc Wasser zufügt und das Gewicht der Gesamtmischung mit destillirtem Wasser auf 41,3 g einstellt. Nun stellt man das Gefäss eine halbe Stunde in ein Wasserbad von 20° C., wobei man gelegentlich umschüttelt, und filtrirt dann über Glaswolle. War das Chinin frei von Nebenalkaloiden, so darf auf Zusatz eines Tropfens Natronlange zu 10 cc des Filtrats keine Trübung entstehen.

**Schäfer's Probe des Chininsulfats auf Cinchonidin (Tetrasulfatprobe)** beruht auf der Schwerlöslichkeit des Cinchonidintetrasulfats in Alkohol. 1 g Chininsulfat wird in 9 g absolutem Alkohol und 3 g Schwefelsäure von 5% gelöst. Nach eintägigem Stehen unter öfterem Schütteln hat sich etwa vorhandenes Cinchonidin als Tetrasulfat abgeschieden. Durch Fällen der wässrigen Lösung des letzteren mit Natronlange kann man reines Cinchonidin vom Schmelzpunkt 199° isoliren.

**Schäfer'sche Reaction zum Nachweis von Nitriten im Harn.** 3 bis



4 cc des mit Thierkohle entfärbten Harns werden mit demselben Volum verdünnter Essigsäure (1:10) und mit 2 Tropfen einer 5%igen Ferrocyankaliumlösung versetzt. Bei Anwesenheit von Nitriten Gelbfärbung.

**Schäffer's Nachweis von Martiusgelb in Teigwaren.** 10 bis 20 g der Waare werden zerbröckelt und mit 40 cc Alkohol von 50 bis 60 Vol.-Proc. erwärmt. Martiusgelb färbt den Alkohol gelb, auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die Farbe, während die durch Safranfarbstoff erzeugte erhalten bleibt. Metanilgelb würde hierbei roth gefärbt werden.

**Schaffgot'sche Lösung zum Fälln von Magnesia ohne Zusatz fixen Alkalis,** besteht aus 235 g Ammoncarbonat und 180 cc Ammoniak 0,92 zu 1 Liter verdünnt.

**Schär's Prüfung auf Blut s. Hühnefeld's Terpentinquor.**

**Scheele's Reagens auf Arsenigsäure** ist eine Lösung von Kupfersulfat mit überschüssigem Ammoniak, welche mit arsenigsauren Salzen eine hellgrüne Fällung giebt.

**Scheibler's Alkaloidreagens** ist Phosphorwolframsäure und giebt ähnliche Niederschläge mit Alkaloiden wie die Phosphormolybdänsäure. (*Sonnenschein's, Jungmann's, de Vry's* Reagens). Das Reagens wird hergestellt, indem man 100 g Natriumwolframat und 60 bis 80 g Natriumphosphat in 500 cc mit Salpetersäure angesäuertem Wasser löst oder nach *Otto* einfacher durch Zufügen von etwas officineller Phosphorsäure zu einer Lösung von wolframsaurem Natrium.

**Schell's Reaction auf Cocain.** Mischt man etwas salzsaures Cocain mit Calomel, so erfolgt bei Zufügung von wenig Wasser, selbst schon beim Anhauchen Schwärzung durch theilweise Reduction des Quecksilbersalzes. Vrgl. *Lenz' Reaction auf Pilocarpin.*

**Scherer's Probe auf Inosit.** Dampft man eine wässrige Inositlösung mit Salpetersäure fast zur Trockne, versetzt den Rückstand mit Ammoniak und einer Spur Chlorcalcium und verdampft wieder, so entsteht eine rosenrothe Lösung.

**Scherer's Probe auf Leucin.** Verdampft man Leucin vorsichtig auf dem Platinblech mit Salpetersäure zur Trockne und erwärmt den Rückstand mit Natronlauge, so bleibt eine gelbe Flüssigkeit zurück, die sich beim Weitererhitzen zu einem ölartigen nicht adhären den Tropfen zusammenzieht.

**Scherer'sche Probe auf Phosphorwasserstoff im Koth bei Phosphorvergiftung** beruht auf dem *Hager'schen* Nachweis (s. d.) mittels Silbernitratpapier.

**Schiff's Cholesterinreaction.** Wird Cholesterin mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht und darauf Ammoniak hinzugefügt, so entsteht eine rothe Färbung.

**Schiff's Harnsäurereaction.** Eine alkalische Harnsäurelösung reducirt Silbernitrat oder Silbercarbonat. Man befeuchtet etwas Filtrirpapier mit Silbernitratlösung, giebt etwas verdünnte Sodalösung auf die feuchte Stelle und tupft nun die zu prüfende Lösung auf. Enthält dieselbe Harnsäure; so bildet sich ein schwarzer Fleck.

**Schiff's Probe auf Harnstoff.** Wird eine Harnstofflösung (Harn) mit Furfuröl und Salzsäure versetzt, so entsteht zuerst eine violette Färbung, später setzt sich eine unlösliche braune Masse ab.

**Schiff's Reagens zum Nachweis von Aldehyden** ist Fuchsin-schwefelsäure s. *Guyon's* Reagens.

**Schlagdenhauffen's Reagens zur Unterscheidung der Alkaloide von Glykosiden.** Eine Mischung gleicher Theile einer 3%igen alkoholischen Guajakharzlösung und einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid. Nur Alkaloide geben mit dem Reagens in der Kälte oder bei 60° bis 70° eine blaue Färbung.

**Schlickum's Arsenprobe.** Uberschichtet man eine Lösung von 0,02 g Natriumsulfid und 0,4 g Zinnchlorür in 3 bis 4 g concentrirter Salzsäure mit

der zu prüfenden Lösung, so tritt bei Gegenwart von Arsen in letzterer eine gelbe Zone auf.

**Schlossberger's Reagens** zur Unterscheidung der Gespinnstfasern ist eine concentrirte Lösung von frisch gefälltem noch feuchtem Nickeloxydhydrat in Ammoniak. Diese Lösung löst Seide, aber nicht Wolle und Baumwolle. Vrgl. *Persoz's* Reagens.

**Schmidt's Reagens** auf Glykose ist ammoniakalische Bleiacetatlösung, welche mit Glykose- (Harnzucker-) Lösung beim Erwärmen einen bräunlich-rothen Niederschlag giebt. Rohrzucker reducirt die Lösung nicht. Vrgl. *Rubner's* Reagens.

**Schmidt's Salpetersäurereaction.** Man mischt die zu prüfende Flüssigkeit mit gleichem Volum einer Lösung aus 20 Tropfen Anilin, 10 g verdünnter Schwefelsäure und 90 g Wasser und schichtet die erhaltene Mischung über concentrirte Schwefelsäure. Ist Salpetersäure zugegen, so entsteht eine hellrothe bis dunkelrothe Zone.

**Schmitt's Probe** auf Saccharin in Flüssigkeiten. Die stark angesäuerte Flüssigkeit wird dreimal mit der Mischung aus gleichen Theilen Aether und Petroläther ausgeschüttelt. Die Auszüge werden mit etwas Natronlange versetzt und zur Trockne gebracht, der Rückstand  $\frac{1}{3}$  Stunde auf 250° erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. War Saccharin zugegen, so ist es im ätherischen Auszug als Salicylsäure enthalten, welche nach Abdunsten des Aethers mittels Eisenchlorid nachgewiesen werden kann.

**Schneider's Arsenprobe.** Aus der zu untersuchenden Probe wird durch Destilliren mit Salzsäure und Eisenchlorid etwa vorhandenes Arsen als Arsenchlorür isolirt, welches dann im Marsh'schen Apparat geprüft wird.

**Schneider's Nachweis** von Kaliumcyanat im Cyankalium beruht auf Bildung des lasurblauen Kobaltcyanats. Aus der zu prüfenden möglichst concentrirten Cyankaliumlösung wird durch Kohlensäure Blausäure ausgetrieben, durch Alkoholzusatz Kaliumcarbonat abgeschieden und das Filtrat mit Kobaltacetat geprüft.

**Schneider's Prüfung** des Olivenöls auf fremde (Cruciferen-) Oele. Das Oel wird in 2 Theilen Aether gelöst, dazu 5 cc gesättigte alkoholische Silbernitratlösung zugefügt. Man lässt dann 12 Stunden im Dunkeln stehen. Bei Anwesenheit fremder (schwefelhaltiger) Oele ist dann Schwärzung eingetreten.

**Schneider's Reaction** auf Wismut. Eine Lösung von 8 Theilen Weinsäure und 1 Theil Zinnchlorür in der genügenden Menge Kalilauge giebt mit einem Wismutsalz beim Erwärmen einen schwarzen Niederschlag.

**Schönbein's Reaction** auf Blut s. *Almén's* Reagens.

**Schönbein's Reaction** auf Kupfer. Eine Kupfersalzlösung giebt auf Zusatz von Kaliumcyanid und Guajaktinctur eine blaue Färbung.

**Schönbein's Reagenspapier** auf Ozon ist mit Jodkaliumstärkekleister (10 Stärke, 200 Wasser, 1 Jodkalium) getränktes Filtrirpapier. Färbt sich bei Einwirkung von Ozon blau.

**Schönbein's Reaction** auf Wasserstoffsuperoxyd ist identisch mit *Böttger's* Reaction.

**Schönbein und Pagenstecher's Reaction** auf Blausäure. Filtrirpapierstreifen, welche mit 10%iger Guajaktinctur getränkt und getrocknet, sodann mit 0,1%iger Kupfersulfatlösung getränkt sind, färben sich durch Blausäure blau. Vrgl. *Payer's* Probe.

**Schönvogel's Reaction** zur Unterscheidung von Thier- und Pflanzenölen. Beim Schütteln mit concentrirter Boraxlösung sollen die letzteren, Olivenöl ausgenommen, Emulsionen bilden, die ersteren sich beim Absetzen scharf scheiden.

**Schönvogel's Verfahren** zur Prüfung von Butter auf fremde Fette. 6 cc gesättigter Boraxlösung und 5 Tropfen der Butter werden bei Zimmertemperatur geschüttelt oder zum Schmelzpunkt erwärmt. Butter, Rindertalg, Provenceröl und eine Art Schaftalg sollen nicht emulgiren, alle

anderen Fette eine Emulsion liefern. Vrgl. hierzu *Levin*, Chem. Ztg. 1895, 1832.

**Schott's Bleiweisspapier** = Polkapapier. Ein geleimtes mit Bleiweiss überzogenes Papier zur Tüpfelprobe beim Titriren von Metalllösungen mittels Schwefelnatrium.

**Schotten-Baumann's Reagens** ist Benzoylchlorid s. *Baumann's Reagens*.

**Schröder's Nachweis** von Acetanilid im Phenacetin. Man kocht 0,5 g Phenacetin in 6 bis 8 cc Wasser, kühlt ab, filtrirt von auskrystallisirten Phenacetin ab, kocht das Filtrat nach Zusatz von Kaliumnitrat und verdünnter Salpetersäure, fügt einige Tropfen *Plugg's* Reagens zu und kocht wieder. War Acetanilid zugegen, so tritt Rothfärbung ein.

**Schuchardt's Reagens** auf Salzsäure im Magensaft ist concentrirte Tropaeolinlösung.

**Schultze's Cellulose-reagens** ist eine Lösung von 25 Theilen trockenem Zinkchlorid und 8 Theilen Kaliumjodid in 8,5 Theilen Wasser, der so viel Jod zugesetzt ist, als sich bei kurzem Erwärmen lösen kann. Diese Flüssigkeit färbt reine Cellulose blau.

**Schultze's Furfurolreaction** auf Eiweissstoffe. Wird eine Lösung von Eiweiss in mässig concentrirter Schwefelsäure mit einer Spur Zucker versetzt und auf 60° erwärmt, so tritt eine schön bläulichrothe Färbung ein. *S. Raspail's Reaction*.

**Schultze's Macerationsgemisch** zur Isolirung der Pflanzengewebe mit Salpetersäure, der etwas Kaliumchlorat zugesetzt ist. Die Gewebe werden in der Mischung einige Sekunden gekocht, wobei die Bindesubstanz gelöst wird, dann wird mit viel Wasser verdünnt.

**Schultze's Alkaloidreagens** ist Phosphorantimonsäure. Man stellt es dar durch Eintropfen von Antimonchlorid in wässrige Phosphorsäure oder durch Mischen von 4 Theilen einer gesättigten Lösung von Natriumphosphat mit 1 Theil Antimonchlorid. Mit Alkaloidlösungen erzeugt das Reagens wie die verwandte Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure (s. *Jungmann's*, *Scheibler's*, *Sonnenschein's*, *de Vry's* Reagens) meist weissliche Niederschläge.

**Schulz' Salicylsäurereaction**. Eine neutrale Salicylatlösung giebt mit Kupfersulfat eine grüne Färbung.

**Schumpelitz' Veratrinreagens** ist eine Lösung von geschmolzenem Zinkchlorid in verdünnter Salzsäure. Werden einige Tropfen hiervon mit trockenem Veratrin eingetrocknet, so entsteht eine rothe Färbung.

**Schuster's Probe** auf Bierfarbstoff. Durch Zusatz von Tanninlösung soll reines Bier entfärbt werden, während mit Zuckercouleur gefärbtes nicht entfärbt wird.

**Schwarz' Sulfonalreaction**. Beim Erhitzen von Sulfonal mit Holzkohle entwickelt sich Mercaptan.

**Schwarzenbach-Delf's Reagens** ist Kaliumplatincyanür.

**Schwarzenbach-Delf's Alkaloidreaction**. Beim Behandeln mit Salpetersäure und darauf mit Ammoniak geben manche Alkaloide charakteristische Farbreactionen.

**Schweissinger's Reagens** auf Alkali ist eine Lösung gleicher Theile Jod und Tannin in absolutem Alkohol. In selbst sehr verdünnten wässrigen Lösungen von Alkali (auch Carbonat) bringt das Reagens eine rothe Färbung hervor.

**Schweitzer's Reagens** zum Nachweis von Seife in Schmierölen. Gesättigte Lösung von Metaphosphorsäure in absolutem Alkohol. Reagens zur ätherischen Lösung der Probe gesetzt, giebt bei Anwesenheit von Seife einen Niederschlag.

**Schweizer's Reagens** zur Unterscheidung der Textilfasern. Frisch gefälltes, ausgewaschenes, noch feuchtes Kupferoxydhydrat oder Kupfercarbonat wird mit 20%igem Salmiakgeist geschüttelt, so dass eine gesättigte Lösung entsteht. Das Reagens löst Baumwolle, Leinen und Seide auf, nicht aber Wolle. Dient speciell noch als mikroskopisches Reagens

auf Cellulose, welche rasch gelöst wird, während Lignin sich nicht löst. — Das Reagens kann nach *Böttcher* auch durch mehrstündiges Berieseln von Kupferband mit einer immer wieder zurückzugießenden Menge starken Ammoniaks, oder nach *Wiesner* einfach durch Stehenlassen von Kupferdrehspähnen mit 13 bis 16%igem Ammoniak in offener Flasche hergestellt werden.

*Seegen's Probe auf Harnzucker s. Trommer's Probe.*

*Seidel's Reaction auf Inosit.* Die Flüssigkeit wird mit Salpetersäure eingedampft und der Rückstand mit Strontiumacetatlösung versetzt. Inosit giebt hierbei Violettfärbung.

*Selmi's Alkaloidreagens* wird dargestellt durch Verdünnen einer gesättigten Lösung von Jodsäure in concentrirter Schwefelsäure mit 6 Vol. Schwefelsäure. — Ein anderes von *Selmi* vorgeschlagenes Alkaloidreagens ist eine durch Lösen von Bleisuperoxyd in concentrirter Salzsäure erhaltene Lösung von Bleichlorid.

*Selmi's Prüfung auf Blut.* Das auf Blut zu prüfende Object (Blutflecken) wird mit Ammoniak ausgezogen, das Filtrat mit Natriumwolframat und Essigsäure gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen mit einem Gemisch aus 1 Vol. Ammoniak und 8 Vol. absolutem Alkohol versetzt, filtrirt, der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Kochsalz und Essigsäure behandelt. War Blut zugegen, so sind nun mikroskopisch die Häminkrystalle nachweisbar.

*Silbermann's Reaction auf Eiweiss.* Entfettetes Eiweiss giebt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Violettfärbung.

*Skraup's Reaction auf Thallin.* Dasselbe giebt mit Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Brom, Jod, Mercurinitrat oder Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung.

*Smith's Modification von Maréchal's Probe (s. d.) auf Gallenfarbstoff.* Man lässt Jodtinctur vorsichtig auf den zu prüfenden Harn fließen, so dass Zonenfärbung entstehen kann.

*Snow's Mischung* zum Ausschütteln von Colchicin besteht aus 18 cc Chloroform, 2 cc Alkohol, 80 cc Petroläther und 10 bis 15 Tropfen Ammoniak.

*Soldaini's Lösung* zum Nachweise von Glykose. 15 g Kupfercarbonat werden mit Hilfe von 416 g Kaliumbicarbonat in 1400 m Wasser gelöst. Die Flüssigkeit scheidet beim Kochen mit Traubenzuckerlösungen Kupferoxydul aus. Vergl. *Ost's Kupferlösung.*

*Sonnenschein's Reagentien auf Alkaloide.* I. Ceroxydulhydrat wird in Kalilauge vertheilt und so lange Chlor eingeleitet, bis das braungelbe Ceroxyduloxyd fertig gebildet ist, dieses ausgewaschen und getrocknet. Man löst das Alkaloid in concentrirter Schwefelsäure und setzt eine Spur Ceroxydul zu. Ueber die mit einigen Alkaloiden auftretenden Farbenreactionen siehe *Hager, Pharm. Praxis I, 207.* — II. Phosphormolybdänsäure. Eine salpetersaure Lösung von Ammonmolybdat wird mit Phosphorsäure ausgefällt, der Rückstand in 10%iger Salpetersäure gelöst. Das Reagens giebt mit schwach sauren Alkaloidsalzlösungen (aber auch mit Ammon und einigen anderen Basen) gelbe Niederschläge. — Vergl. *Jungmann's Reaction.*

*Souchère's Prüfung auf Arachisöl (Erdnussöl).* Die aus der Oelprobe abgeschiedenen freien Fettsäuren werden in kochendem Alkohol gelöst. War Arachisöl zugegen, so scheidet sich beim Erkalten Arachinsäure in charakteristischen perlmutterglänzenden Krystallen aus.

*Spica's Nachweis der Salicylsäure (im Wein).* Rückstand des Aetherextractes des zu prüfenden Weines mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, dann mit Ammoniak übersättigt. War Salicylsäure vorhanden, so ist dieselbe nun in Pikrinsäure übergeführt, welche durch die gelbe Färbung, die ein Wollfaden in der Lösung annimmt, leicht nachzuweisen ist.

*Spiegler's Eiweisreagens* besteht aus 8 g Quecksilberchlorid, 4 g Weinsäure, 200 g Wasser und 20 g Glycerin. Der zu prüfende Harn wird mit Essigsäure angesäuert, von einer etwa entstehenden Trübung (Mucin)

abfiltrirt und das Filtrat mit dem Reagens überschichtet. Ist Eiweiss zugegen, so bildet sich eine weisse Zonenreaction. Falls der Harn jodhaltig wäre, so würde sich eine gelbe flockige Zonenausscheidung bilden, die in Alkohol löslich ist. Die Empfindlichkeit des *Spiegler'schen* Reagens ist vom Gehalt des Harns an Chloriden abhängig. *Rafaele* schlug deshalb vor, statt Essigsäure Salzsäure zu verwenden, um Chloride zu bilden; ein vom Chloridgehalt unabhängiges Reagens gab *Jolles* an (s. d.).

*Stahl's* Reagenspapier ist mit 1 bis 5%iger Kobaltchloridlösung getränktes Filtrirpapier. In trockenem Zustande ist es blau gefärbt, in feuchter Luft färbt es sich röthlich, kann daher zu Feuchtigkeitsbestimmungen dienen. Vergl. *Mergel's* Probe.

*Stas-Otto's* Extractionsprobe zur Unterscheidung der Alkaloide. Die Alkaloide werden in 3 Gruppen eingetheilt, je nachdem sie 1. aus saurer Lösung in Aether übergehen, 2. aus alkalischer Lösung durch Aether extrahirt werden, 3. auch aus alkalischer Lösung nicht von Aether aufgenommen werden (Morphin).

*Stenhouse's* Coffeinreaction. Erhitzt man Coffein mit rauchender Salpetersäure einige Minuten, verdampft die gelbe Lösung und befeuchtet den Rückstand mit Ammoniak, so entsteht eine dem Murexyd ähnliche Purpurfärbung, die auf Zusatz von Aetzkali verschwindet (während Murexydfärbung in Blau übergeht).

*Storch's* Probe auf Harzöl in Oelgemischen. 1 bis 2 cc des Oels werden mit 1 cc Essigsäureanhydrid abpipettirt und mit 1 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Bei Gegenwart von Harzöl tritt violettrothe Färbung auf. Statt concentrirter Schwefelsäure empfiehlt sich nach *Morawski* solche von 1,53 specifischem Gewicht.

*Strassburg's* Reaction s. *Pettenkofer's* Reaction.

*Struve's* Probe auf Blut. Verdächtige Flecken werden mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, die Lösung filtrirt und mit Tannin versetzt. War Blut zugegen, so ist die Lösung rothbraun gefärbt und giebt beim Ansäuern mit Essigsäure eine Fällung, die nach dem Auswaschen und Behandeln mit Essigsäure und Natriumchlorid Häminkrystalle liefert (s. *Salmi's* Prüfung, sowie *Teichmann's* Häminkrystalle). Bluthaltiger Harn giebt auf Zusatz von Natronlauge mit Tannin und nachherigem Ansäuern mit Essigsäure einen röthlichen Niederschlag.

*Stütz's* Eiweissreagenskapseln enthalten das Reagens von *Fürbringer* (s. d.).

*Tanret's* Reagens auf Eiweiss. 3,92 g Kaliumjodid und 1,95 g Quecksilberchlorid werden in 20 cc Essigsäure gelöst und mit Wasser auf 60 cc verdünnt. In eiweisshaltigem Harn entsteht durch das Reagens eine weisse Fällung, welche sich nicht in Essigsäure löst; Peptone geben eine beim Kochen wieder lösliche Fällung, Alkaloide einen in Alkohol löslichen Niederschlag. Vergl. *Mayer's* Reagens auf Alkaloide.

*Tattersal's* Morphinreaction. Auf Zusatz von Natriumarseniat zu einer Lösung von Morphin in concentrirter Schwefelsäure entsteht eine erst schmutzig violette, dann meergrüne Färbung. — Codein giebt bei gleicher Behandlung blaue Färbung.

*Teichmann's* Häminkrystalle als Nachweis von Blut. Man versetzt 2 bis 3 cc einer wässrigen nicht zu verdünnten Blutlösung mit einigen Tropfen Eisessig und einer Spur (0,01 g) Chlornatrium. Einige Tropfen der Lösung verdunstet man auf dem Objectträger und prüft den Rückstand unter dem Mikroskop. Die Häminkrystalle sind rhombische Nadeln oder Täfelchen von braunrother bis schwarzbrauner Farbe. — Anwendungen der Reaction s. *Struve*, *Salmi*.

*Thénard's* Probe auf Aluminiumverbindungen. Thonerde (aus ihren Verbindungen durch Glühen auf der Kohle eventuell unter Zusatz von Soda abgeschieden) giebt beim Glühen mit Kobaltsolution *Thénard's* Blau.

*Thoulet's* Flüssigkeit ist eine Auflösung von 1 Theil Jodkalium und 1,299 Theile Jodquecksilber in Wasser, welche bis zur Bildung einer Salzhaute eingedampft worden ist. Sie zeigt dann das specifische Gewicht 3,196 und

wird zur mechanischen Trennung der Gemengtheile von Mineralpulvern verwendet. Vergl. *Klein's Flüssigkeit*.

**Thresh's** Reagens auf Alkaloide ist eine Lösung von 1,8 g Kaliumjodid in 45 cc Salzsäure und 30 cc der wie folgt bereiteten Wismutlösung (Liqu. Bism. et Ammon. citrat. Brit. Pharm.): 2,5 g Wismut werden in 70 g Salpetersäure gelöst, 60 g Citronensäure zugesetzt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Wasser auf 600 cc verdünnt. Das Reagens giebt mit Alkaloiden rothbraune Färbungen und Niederschläge.

**Tocher's** Modification der *Baudouin'schen* Reaction auf Sesamöl. 2 g Pyrogallol werden in 30 cc Salzsäure (1,19?) gelöst und 15 g dieser Lösung mit dem gleichen Volum Oel geschüttelt. Hierauf lässt man die Mischung stehen, bis sich zwei Schichten gebildet haben, hebt die wässrige mittels Pipette heraus und erwärmt sie 5 Minuten. Bei Gegenwart von Sesamöl tritt blaurothe Färbung ein.

**Tollens's** Reagens auf Formaldehyd ist ammoniakalische Silberlösung. Dieselbe wird unter Bildung des Silberspiegels reducirt.

**Tollens's** Reagens auf Glykose ist ammoniakalische Silberlösung, erhalten durch Fällung von Silbernitratlösung mit Kalilauge und Zusatz von so viel Ammoniak, dass der entstandene Niederschlag sich eben wieder auflöst. Durch Glykose wird die Lösung reducirt.

**Tommasi's** Phenolreaction s. *Hoppe-Seyler's* Phenolreaction.

**Topping's** Flüssigkeit dient als Einschlussflüssigkeit für mikroskopische Präparate und besteht aus dem Gemisch von 1 Theil absolutem Alkohol und 5 Theilen Wasser oder an Stelle des letzteren 4 Theilen Wasser und 1 Theil essigsaurem Aluminium. Die Flüssigkeit wird zum Gebrauch mit dem gleichen Volum Glycerin versetzt.

**Traub's** Reagens zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd ist eine mit Kupfersulfat und Eisenoxydulsalzlösung versetzte Jodzinkstärkelösung.

**Trapp's** Veratrinreaction. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure färbt sich Veratrin bleibend purpurroth.

**Trommer's** Probe auf Glykose. Zu einer verdünnten Lösung von Trauben- oder Harnzucker setzt man 1 bis 2 Tropfen Kupfersulfatlösung, dann 4 bis 5 cc Natronlauge; bei Gegenwart von Trauben- oder Harnzucker löst sich der Niederschlag wieder auf und beim Erhitzen fällt Kupferoxydul wieder. Vergl. *Fehling's* Lösung. — Zur Untersuchung des Harns macht man denselben mit Natronlauge alkalisch, giebt tropfenweise Kupfersulfatlösung zu, bis etwas Kupferoxydhydrat ungelöst bleibt und erhitzt dann. Ist Glykose vorhanden, so tritt Reduction zu gelbem Kupferoxydul ein. — *Focke* schlägt vor, behufs Entfernung reducirender Nichtzuckerstoffe, 10 cc Harn zuerst mit 5 cc Kupfersulfatlösung (1:10) aufzukochen, dem erkalteten Filtrat 2 cc Natriumcarbonatlösung (1:10) zuzufügen, nach Absitzen der Fällung zu filtriren und im Filtrat nach *Trommer* zu prüfen. Vergl. auch *Johnson's* Reaction.

**Trotarelli's** Reaction auf Fäulnissalkaloide. Auf Zusatz von Nitroprussidnatrium und hierauf von Palladiumnitrat zu den schwefelsauren Salzen der Fäulnissalkaloide (Ptomaine) entstehen verschiedene Farbenreactionen.

**Trotarelli's** Alkaloidreaction. Beim Eindampfen mit concentrirter Salpetersäure und nachfolgendem Behandeln des Rückstandes mit alkoholischer Kalilauge geben verschiedene Alkaloide charakteristische Färbungen. Vergl. *Vitali*.

**Tscheppe's** Alkoholreaction. Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit 70%iger Salpetersäure überschichtet. Ist Alkohol zugegen, so tritt an der Berührungsstelle grüne Färbung, nach einiger Zeit schwache Gasentwicklung und Geruch nach Aethylnitrit ein.

**Tuchen's** Reaction auf ätherische Oele. Manche ätherische Oele verpuffen, wenn 4 bis 6 Tropfen derselben mit 0,1 g Jod zusammengebracht werden.

**Udranszky-Baumann's** Nachweis der mehrwerthigen Alkohole (Glycerin, Kohlehydrate) geschieht mittels der *Baumann'schen* Reaction (s. d.).

mittels Benzoylchlorid und Natronlauge. Da aber auch Diamine diese Reaction geben, so muss die Anwesenheit der erstgenannten Verbindungen noch durch die Furfurolreaction (s. *Molisch's* Reaction) erwiesen werden.

**Uffelmann's** Reagens ist eine Lösung von 1 Tropfen Eisenchloridlösung, 0,4 g Alkohol und 100 g Wasser. Dieses Reagens wird durch Salzsäure entfärbt, durch Milchsäure gelb, durch Buttersäure entsteht milchige Trübung.

**Ultzmann's** Probe auf Gallenfarbstoffe. 10 cc Harn werden mit 3 bis 4 cc Kalilauge (1 : 3) geschüttelt und mit reiner Salzsäure übersättigt. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen wird die Mischung schön smaragdgrün gefärbt.

**Valenta's** Prüfung von Fetten. Gleiche Volumina Fett und Eisessig vom specifischen Gewicht 1,0562 werden in einem Probirrohr innig gemengt und, wenn keine Lösung eintritt, erwärmt. Man unterscheidet 3 Klassen von Oelen, je nachdem Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, oder bei Temperaturen bis zum Siedepunct des Eisessigs, oder auch dann noch unvollständig erfolgt. Ferner wird bei den in der Wärme löslichen Oelen die Temperatur beobachtet, bei welcher das erkaltende Oel die erste Trübung zeigt. — Nach *Bach* giebt die gleiche Beobachtung der aus den Fetten abgeschiedenen Fettsäuren mit *David's* Alkoholoessigsäure (s. d.) sichere Resultate.

**Valentin's** Reaction auf Fuchsin. Wird Aether mit einer fuchsinhaltigen Lösung geschüttelt, so nimmt der Aether den Farbstoff nicht auf; fügt man jedoch etwas Eisenjodid hinzu, so wird der Aether violett gefärbt.

**Valser's** Reactiv ist Queckkalberkaliumjodid.

**Van Deen's** Probe auf Blut. Beim Zusatz einiger Tropfen frisch bereiteter Guajakharzinctur und ozonisirten Terpentinöls zu einer stark verdünnten Blut enthaltenden Flüssigkeit entsteht eine blaue Färbung.

**Vetere's** Nachweis von Ricinusöl s. *Di Vetere*.

**Villavecchia** und **Fabri's** Modification von *Baudouin's* Probe auf Sesamöl. Reagens: 2 g Furfurol in 100 cc Alkohol. — 10 cc Oel werden mit 0,1 cc Furfurolösung und 10 cc Salzsäure (1,19)  $\frac{1}{2}$  Minute geschüttelt. Rothfärbung zeigt Sesamöl an.

**Villier's** und **Tayolle's** Reagens auf Chlorwasserstoff und Chlor. Spuren von Chlor geben mit saurer Anilinlösung (4000 cc gesättigte wässrige Anilinlösung, 100 cc Eisessig) bräunliche bis schwarze Fällungen, mit *o*-Toluidin haltiger Anilinlösung (100 cc gesättigte wässrige Anilinlösung, 20 cc ebensolche *o*-Toluidinlösung, 80 cc Eisessig) tritt Blaufärbung ein. Brom und Jod geben mit obigen Gemischen keine Farbreaction, Brom jedoch eine weisse Fällung. Aus halogenwasserstoffhaltigen Substanzen werden die Halogene für diesen Nachweis durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat entwickelt.

**Violette's** Lösung zur Prüfung auf Glykose ist identisch mit *Fehling's* Lösung (s. d.).

**Vitali's** Reaction auf Alkaloide. Das Alkaloid wird mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingetrocknet, dann mit einem Tropfen alkoholischer Kalilauge behandelt. Mit verschiedenen Alkaloiden treten charakteristische Farbenreactionen ein, z. B. giebt Atropin eine violette, Strychnin mit wenig Kalilauge rothgelbe, mit mehr Kalilauge rothviolette Färbung.

**Vitali's** Reaction auf Blut. Der verdächtige Fleck wird mit Kalilauge ausgezogen, die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und Guajakinctur zugefügt. Entsteht innerhalb  $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden keine blaue Färbung, so setzt man noch Terpentin- oder Eucalyptusöl hinzu, worauf die Blaufärbung, falls Blut zugegen ist, sofort eintritt.

**Vitali's** Reaction auf Gallenfarbstoffe s. *Gmelin's* Reaction.

**Vitali's** Reaction auf Chloroform. Man leitet Wasserstoffgas (aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt) durch Wasser und zündet es an einer Ausströmungsspitze aus Platin an. Die Flamme ist farblos und wird durch einen in dieselbe gehaltenen Kupferdraht nicht gefärbt. Giesst man nun die zu prüfende Flüssigkeit zu dem vom Gase durch-

strichenen Wasser, so färbt sich die Flamme, falls Chloroform (oder eine andere flüchtige Chlorverbindung) zugegen ist, beim Hereinhalten des Kupferdrahtes grün.

**Vitali's Proben auf Martinsgelb (Butterfarbe) im Harn etc.** 1. Das Aetherextract der zu untersuchenden Flüssigkeit wird eingedampft. Der Rückstand giebt mit Cyankaliumlösung bei Gegenwart von Martinsgelb Rothfärbung. Wird die Aetherlösung mit Kalilauge geschüttelt, letztere sodann angesäuert, so färbt sich alaugebeizte Wolle darin noch bei einem Gehalt von  $\frac{1}{1000000}$  g Martinsgelb in der Nuance desselben an. — 2. Lösung von Martinsgelb (auch im Harn) giebt mit Kobaltchlorid und Kalilauge einen grünen Lack. — 3. Dieselbe Lösung giebt, mit Zinnchlorür, dann mit Ammoniak versetzt, einen weissen Niederschlag, der sich bei weiterem Ammoniakzusatz rosa färbt.

**Vogl's Probe auf Glykose s. Mulder's Probe.**

**Vogl's Reaction auf Chinin.** Beim Behandeln mit Chlorwasser und Ferricyankalium giebt Chinin rothe Färbung.

**Vogl's Reaction auf Chenopodiumsamen im Mehl.** Chenopodium haltiges Mehl giebt bei mehrstündiger Berührung mit alkoholischer Salzsäure in der Wärme rosa bis rothe Färbung.

**Vry's Chininprobe s. de Vry's Chininprobe.**

**Vulpus' Reaction auf Acetanilid.** Einige Centigramm Acetanilid werden mit 1 cc Kalilauge im Reagensglas gekocht, dann 1 Tropfen filtrirte 1 %ig. Chlorkalklösung am Glasstab darüber gehalten. Der Tropfen färbt sich bald gelb (im reflectirten Licht violetter Schimmer), bei weiterem Erhitzen geht die Trübung in Violett über.

**Vulpus' Sulfonalreaction.** Sulfonal giebt beim Erhitzen mit Cyankalium Geruch nach Mercaptan; die Schmelze giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung (Rhodanreaction).

**Wagner's Alkaloidreagens** ist eine Lösung von Jod in Jodkalium ( $\frac{1}{10}$  normale Jodlösung), welche mit Alkaloiden braune Niederschläge erzeugt.

**Wagner-Fresenius' Lösung** ist Jodjodkaliumlösung.

**Wayne's Lösung** zum Nachweis der Glykose enthält 2 g Kupfersulfat, 10 g Aetzkali, 10 g Glycerin in 200 g Wasser gelöst. Glykose reducirt die verdünnte Lösung in der Wärme unter Abscheidung von Kupferoxydul.

**Weber's Blutprobe.** Zur bluthaltigen Flüssigkeit (Harn) setzt man deren halbes Volum Eisessig, schüttelt mit Aether aus, hebt den Aether ab und fügt zu demselben einige Tropfen verharzten alten Terpenthinöls und einige Tropfen frischer Guajakinctur 1:10. Bei Gegenwart von Blut tritt Blaufärbung ein. Vergl. *Almén's Reagens*.

**Weidel's Reaction auf Xanthin.** Xanthin giebt beim Eindampfen mit Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure einen gelben Rückstand, der durch Einwirkung von Ammoniakdampf tief gelbroth gefärbt wird.

**Weigert's Farblösungen zur Bakterienfärbung** erhält man, indem 2 bis 4 g Methylenblau (bez. 2 g Fuchsin oder 2 g Victoriablau) in 15 cc Alkohol gelöst und die Lösungen mit 85 cc Wasser verdünnt werden.

**Weissmann's Säuregemisch zum Lösen der Eisenproben** besteht aus 10 Volumtheilen concentrirter Salpetersäure, 2 Volumtheilen concentrirter Schwefelsäure und 10 Volumtheilen Wasser. — *Uker* und *Brüll* setzen während des Eindampfens noch etwas concentrirte Salzsäure zu.

**Weimann's Reaction auf vegetabilische Fette.** Reagens: 5 g Natriumphosphormolybdat werden in Wasser gelöst, mit concentrirter Salpetersäure versetzt und auf 100 cc verdünnt. — Probe: 1 cc Fett wird in 5 cc Chloroform gelöst und mit 2 cc Reagens 1 Minute geschüttelt. Bei Anwesenheit vegetabilischer Fette (mit Ausnahme von Cocosfett) tritt Grünfärbung ein, die auf Zusatz von Ammoniak in Blau umschlägt.

**Wender's Probe auf Glykose s. Neumann-Wender's Probe.**

**Wenzel's Reaction auf Alkaloide.** Dieselben geben verschiedene Färbungen mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 200 g Schwefelsäure. Veratrin giebt z. B. eine erst hellrothe, dann orange Fällung.



**Weppen's Veratrinreaction.** Wird eine kleine Menge Veratrin mit etwa der sechsfachen Menge Rohrzucker vermenzt und sodann einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, so tritt erst gelbe, dann grüne, zuletzt blaue Färbung auf. — *Neumann-Wender* verwendet statt Rohrzucker und Schwefelsäure eine Lösung von Furfurol in Schwefelsäure. Morphin und Codein erzeugen mit beiden Reagentien rothe wenig beständige Färbungen.

**Weselsky's Reagens** ist eine unter Kühlung mit Salpetrigsäure gesättigte Salpetersäure.

**Weselsky's Reaction** auf Phloroglucin. Fügt man Toluidinnitrat und Kaliumnitrit zu einer Phloroglucinlösung, so tritt erst hellgelbe, dann opalisirende, schliesslich orange und zinnoberrothe Färbung ein. Bei starker Verdünnung hält sich der Niederschlag schwebend, ist alles gefällt, so erscheint die Flüssigkeit orangeroth, der schwere Niederschlag zinnoberroth. Durch diese Reaction lässt sich Phloroglucin in Verdünnung 1:200 000 noch nachweisen.

**Weyl's Probe** auf Kreatinin. Wird Harn mit einer schwachen Lösung von Nitroprussidnatrium und dann mit etwas Natronlauge versetzt, so nimmt er bei Gegenwart von Kreatinin eine schön rubinrothe Färbung an, welche bald in Gelb übergeht. Die Gegenwart anderer Schwefelverbindungen stört die Reaction. — *Salkowsky* setzt, nachdem der Farbumschlag in Gelb erfolgt ist, Essigsäure zu und erhitzt; die Flüssigkeit färbt sich dann blau und es scheidet sich Berlinerblau aus. — Auch *Jaffé* schlug die gleiche Probe vor.

**Wickersheimer'sche Flüssigkeit**, ein Conservierungsmittel, besteht aus 100 g Alaun, 25 g Kochsalz, 12 g Salpeter, 60 g Pottasche, 20 g Arsenige Säure gelöst in 3 Litern Wasser.

**Wiederholt's Reactionen** auf echten Rum und Cognac. Versetzt man 10 cc der Probe mit 3 cc concentrirter Schwefelsäure 1,84, so bleibt beim Erkalten der gut gemischten Flüssigkeit das Aroma erhalten, falls echter Rum zugegen war; künstlicher Rum verliert bei dieser Behandlung den Rumgeruch. Setzt man zu echtem Cognac einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so entsteht sofort eine tief schwarze Fällung; künstlicher Cognac gab die Reaction nicht, höchstens bildete sich nach einiger Zeit ein missfarbiger Niederschlag.

**Wiesner's Reagens** auf verholzte Gewebe ist eine saure Lösung von Anilinsulfat. Dieselbe färbt verholzte Gewebe goldgelb. Reine Cellulose wird nicht gefärbt. Auch 0,5 %ig. Phloroglucinlösung, welche bei gleichzeitiger Einwirkung von Salzsäure verholzte Gewebe violett färbt, wird *Wiesner's* Reagens genannt.

**Wilson's Reaction** auf Salpetrigsäure in Schwefelsäure. Man setzt zur Schwefelsäure ein Körnchen Resorcin und schüttelt mit 5 cc Wasser. Bei Gegenwart von Salpetrigsäure tritt Gelbfärbung ein.

**Winckler's Reagens** s. *Mayer's* Reagens.

**Wolesky's Nachweis** von Holzfaser (im Papier). 1 g Diphenylamin in 50 cc Alkohol und 5 bis 6 cc concentrirter Schwefelsäure (oder Salzsäure) gelöst. Je nach Menge des Holzschliffes im Papier tritt beim Benetzen mit dem Reagens verschieden intensive orangerothe Färbung ein, besonders beim Trocknen.

**Wolff's Reagens** auf Naphthole,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol geben, in alkoholischer Kalilauge gelöst, beim Erhitzen mit Chloroform auf 50° klare blaue Lösung, welche sich beim Ansäuern mit Säure roth färbt. Die Reaction wurde zuerst von *Lustgarten* angegeben.

**Worm-Müller's Lösung** zum Nachweis der Glykose ist eine Modification der *Fehling'schen* Lösung älterer Vorschrift, und besteht aus zwei gesonderten Lösungen, nämlich einer 2,5 %ig. Kupfersulfatlösung und einer 10 % Seignettesalz enthaltenden 4 %ig. Natronlauge. 5 cc des zu prüfenden Harns, andererseits 1 bis 3 cc der Kupferlösung mit 2,5 cc Seignettesalzlösung werden einzeln zum Kochen erhitzt und dann ohne Schütteln gemischt. —

*Fehling's Lösung* (s. d.) wird nach neuerer Vorschrift gleichfalls in zwei getrennten Lösungen hergestellt und aufbewahrt.

*Wright's Reaction* auf Aconitin. Werden 0,001 g Aconitin in einigen Tropfen mässig concentrirter Zuckerlösung vertheilt und dann ein Tröpfchen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt, so zeigt sich an der Grenze zwischen Zuckerlösung und Schwefelsäure eine rosenrothe Zone, deren Farbe rasch in ein schmutziges Violett und Braun übergeht.

*Wurster's Modification* von *Silbermann's Eiweissreaction* (s. d.). Statt concentrirte Salzsäure wird ein Gemisch derselben mit  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{5}$  Volumen concentrirter Schwefelsäure angewendet.

*Wurster's Tetrapapier* zum Nachweis von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd ist mit Tetramethylparaphenylendiamin getränktes Filtrirpapier. Spuren Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd bewirken in neutraler oder essigsaurer Lösung intensive Bläuung des Papiers. Durch Kochen mit Alkohol wird das Papier wieder entfärbt. Statt Tetramethyl- wird auch Dimethylparaphenylendiaminpapier verwendet.

*Young's Probe* auf Gehalt der Gerbsäure an Gallussäure besteht im Zusatz von Kaliumcyanid, welches mit Gallussäure Rothfärbung giebt, mit Gerbsäure dagegen nicht. Nach *Stahl* ist die Reaction lediglich auf die Alkalinität des Cyankaliums zurückzuführen.

*Yvon's Reagens* zur Prüfung des Chloroforms auf Alkoholgehalt. 1 Theil Kaliumpermanganat und 10 Theile Aetzkali werden in 250 cc Wasser gelöst. Das Reagens sollte zur Prüfung der Reinheit des Chloroforms dienen, indem unreines Chloroform beim Schütteln mit demselben dessen violette Farbe in Grün verwandeln sollte. Dieses bewirkt aber bereits der vorschriftsmässige Alkoholgehalt, auf welchen es daher als Prüfung dienen kann. Alkoholfreies aber verunreinigtes Chloroform hält dagegen die Probe.

*Yvon's Reaction* auf Colchicin s. *Paul's Reaction*.

*Zacharias' Reagens* auf Eiweissstoffe ist angesäuerte Ferrocyankaliumlösung und Eisenchlorid.

*Zeisel's Reaction* auf Colchicin. Kocht man eine Lösung von 2 mg Colchicin in 5 cc Wasser unter Zusatz von 5 bis 10 Tropfen rauchender Salzsäure und 4 bis 6 Tropfen Eisenchloridlösung (10 %) 1 bis 3 Minuten, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung olivengrün, später schwarzgrün. Beim Schütteln mit Chloroform unter Luftzutritt färbt sich dieses rubinroth, während die wässrige Flüssigkeit olivengrün erscheint.

*Ziel'sche Lösung* s. *Neelsen's Lösung*.

*Zülzer's Reaction* auf Eiweiss. Zonenreaction beim Ueberschichten von eiweisshaltigem Harn mit concentrirter Chromsäurelösung.

*Zülzer's Reaction* auf Harnzucker. Eine Lösung von Kupferoxyd in Natronlauge wird durch Harnzucker in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen reducirt.

*Zulkowsky's Stärkelösung* wird dargestellt durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin auf 190°, Füllen mit Alkohol und Lösen der Fällung in Wasser.

## Sachregister.

**Acetanilid:** Hirschsohn. Schröder. Vulpius.

**Aceton:** Gunning. Jolles. Légal. Le Noble. Lieben. Penzoldt. Reynold.

**Aconitin:** Arnold. Herbst. Wright.

**Albumin:** siehe Eiweiss.

**Aldehyde:** Fischer. Guyon. Nessler.

**Alkali:** Dobbin. Schweissinger.

**Alkaloide:** Arnold. Biel. Bouchardat. Brouardel. Buckingham. Delf. Dragendorff. Erdmann. Errera. Formanek. Fraude. Fröhde. Frohn. Godeffroy. Godeffroy-Laubenheimer. Grandeau. Hager. Jorissen. Jungmann. Köhler. Langley. Langley-Köhler. Lepage. Lindo. Luchini. Mandelin. Mangini. Marmé. Masin.

Mayer. Neumann-Wender. Planta.  
 Rossbach. Scheibler. Schlagden-  
 hauffen. Schultze. Schwarzenbach-  
 Delf. Selmi. Sonnenschein. Stas-  
 Otto. Thresh. Trotarelli. Vitali.  
 Wagner. Wender. Wenzel. Winckler.  
**Alkohol:** Baumann. Berthelot.  
 Dragendorff. Hager. Jacquemart.  
 Lieben. Puscher. Tscheppa. Yvon.

**Aloë:** Bornträger. Cripps.  
**Amine:** Hoffmann. Hofmann.  
**Ammoniak:** Bohlig. Einbrodt.  
 Nessler.

**Anilin:** Beissenhirtz. Duflos.  
 Hofmann. Jacquemin. Letheby.  
 Rosenstiehl. Runge.

**Antimon:** Hager.  
**Arsen:** Bettendorf. Davy. Fleit-  
 mann. Flückiger. Gutzeit. Hager.  
 Himmelmann. Hume. Marsh. Rei-  
 chard. Reinsch. Scheele. Schlickum.  
 Schneider.

**Aspidospermin:** Fraude.  
**Atropin:** Arnold. Gerard. Vitali.  
**Balsame und Harze:** Flückiger.  
 Hirschsohn. Klunge. Plugge. Storch.  
**Bierfarbstoff:** Schuster.

**Blausäure:** Fröhde. Hlasiwetz.  
 Ittner. Lassaigue. Liebig. Payer.  
 Schönbein-Pagenstecher.

**Blut:** Almen. Danielewsky. Gan-  
 ther. Heller. Heller-Teichmann.  
 Hühnefeld. Ladendorf. Lecchini.  
 Melassez. Schär. Schönbein. Selmi.  
 Struve. Teichmann. Van Deen.  
 Vitali. Weber.

**Brom:** Castle.  
**Brucin:** Fraude. Lyon.  
**Butter:** Bischoff. Drouot. Hager.  
 Jahr. Schönvogel.

**Cantharidin:** Eboli.  
**Cellulose:** Dahlmann. Hoffmeister.  
 Lifschütz. Schultze.

**Chinarinde:** Grahe.  
**Chinin:** Brand. Creuse. De Vry.  
 Flückiger. Hesse. Herapath. Kerner.  
 Liebig. Prollius. Schäfer. Vogel.

**Chinolinsalze:** Anderson.  
**Chlor:** Villiers.  
**Chloralhydrat:** Hirschsohn.  
**Chloroform:** Hoffmann. Neubauer.  
 Vitali. Yvon.

**Cholera bacillen:** Koch.  
**Cholesterin:** Hager. Liebermann.  
 Salkowsky.

**Cinchonidin:** Schäfer. Schiff.  
**Cocain:** Biel. Giesel. Greitherr.  
 Mac Lagan. Metzger. Schell.  
**Codein:** Tattersal. Weppen.

**Coffein:** Stenhouse.  
**Cognac:** Wiederhold.  
**Colchicin:** Hager. Snow. Yvon.  
 Zeisel.

**Conservierungsmittel** siehe Ein-  
 schlussflüssigkeiten.

**Conin:** Arnold.

**Curcuma:** Howie. Maisch.

**Cyanate:** Schneider.

**Cyanide** siehe Blausäure.

**Cystin:** Liebig. Müller.

**Dextrin:** Lippe.

**Diamine:** Baumann.

**Diazokörper:** Liebermann.

**Digitalin:** Grandeau. Keller.  
 Lafon.

**Einschlussflüssigkeiten und Con-  
 servierungsmittel:** Beate. Farrant.  
 Godbay. Pacini. Ripart. Topping.  
 Wickersheimer.

**Eiter:** Day. Donné.

**Eiweiss:** Adamkiewicz. Almén.  
 Axenfeld. Berzelius. Bödecker.

**Brücke.** Christin. Esbach. Frohn.

**Fürbringer.** Gautier. Geisser. Gou-

**vers.** Guezda. Hager. Heller. Heyn-

**sius.** Hoffmann. Jolles. Kintschgen-

**Gintl.** Liebermann. Mehu. Mes-

**nard.** Millon. Mulder. Oliver.

**Panum.** Posner. Rafaële. Raspail.

**Reichl.** Mikosch. Riegel. Robert.

**Roch.** Rose. Schultze. Spiegler.

**Stütz.** Tanret. Wurster. Zacha-

**rias.** Zülzer.

**Emetin:** Podwysotsky.

**Excremente:** Finkelnburg. Griess.

**Fäkalien** siehe Excremente.

**Farblösungen** zur Mikroskopie:

**Ehrlich.** Frey. Gabbet. Gram.

**Hanstein.** Koch. Löffler. Maugin.

**Neelsen.** Weigert. Ziel.

**Feuchtigkeit** siehe Wasser.

**Fluor:** Brand. Hefelmann. Nivière.

**Formaldehyd:** Tollens.

**Fuchsin:** Valentin.

**Furfurol:** Jorissen.

**Fuselöl:** Jorissen.

**Gallenfarbstoffe:** Brücke. Ca-

**pranika.** Deubner. Dragendorff.

**Ehrlich.** Fleische. Gerard. Gmelin.

**Hilger.** Hoppe-Seyler. Huppert.

**Jolles.** Krehbiel. Lewin. Maréchal.

**Masset.** Paul. Rosenbach. Rosin.

**Smith.** Ultzmann. Vitali.

**Gallensäuren:** Bischoff. Drechsel.

**Neubauer.** Pettenkofer. Strassburg.

**Gallussäure:** Young.

**Gerbssäure, Gerbstoff:** Carpené.

**Gardiner.** Gautier. Young.

**Gespinnstfasern:** Persoz. Schlossberger. Schweizer.

**Glycerin:** Böttger. Hager. Linde. Reichl. Ritsert.

**Glykose:** Axenfeld. Agostini. Almén. Arndt. Barfoed. Barreswil. Basoletto. Böttger. Braun. Brücke. Campani. Capezzuoli. Conradi. Dudley. Einhorn. Fehling. Fiebig. Fischer. Focke. Fromherz. Hager. Haine. Heinrich. Heller. Hoppe-Seyler. Horsley. Jack. Johnson. Knapp. Krüger. Lehmann. Leisner. Löwe. Löwenthal. Maumené. Mohr. Moore. Mulder. Neumann-Wender. Nylander. Oliver. Ost. Otto. Pavy. Pellet. Pelouze. Pensoldt. Purdy. Rubner. Sachsse. Schmidt. Seegen. Soldaini. Tollens. Trommer. Viollette. Vogel. Wayne. Wender. Worm-Müller. Zülzer.

**Glykoside:** Brunner.

**Harn,** verschiedene krankhafte Bestandtheile: Ehrlich. Baumann.

**Harnsäure:** Dietrich. Fokker. Schiff.

**Harnstoff:** Hüfner. Musculus. Schiff.

**Harnzucker** siehe Glykose.

**Härtungsmittel:** Erlicki. Müller. Perenyi. Remak.

**Hippursäure:** Lücke.

**Homatropin:** Arnold.

**Hyoscyamin:** Gerrard.

**Indican:** Hammarsten. Jaffé. Obermeier.

**Indol:** Bayer.

**Inosit:** Gallois. Scheerer. Seidel.

**Jod:** Castle. Jolles. Sandlund.

**Jodoform:** Greshoff. Lustgarten.

**Kohlehydrate:** Molisch. Udransky-Baumann.

**Kohlenoxydgas:** Hoppe-Seyler. Preyer. Salkowsky.

**Kohlenwasserstoffe:** Fritsche.

**Kreatinin:** Jaffé. Salkowsky. Weyl.

**Kupfer:** Cailletet. Schönbein.

**Leberthran:** Boudard.

**Leucin:** Scheerer.

**Lignin:** Hegler. Höhnel. Wiesner.

**Macerationsgemisch:** Schultze.

**Magnesia:** Schaffgöt.

**Martinsgelb:** Schäffer. Vitali.

**Mehl:** Vogl.

**Mineralöl:** Lux.

**Mineralpulver:** Klein. Thoulet.

**Mineralsäuren:** Grandeau. Husemann. Jorissen. Kieffer. Lamal.

**Loof.** Otto. Pellagri. Robinet. Tattersal.

**Morphin:** Grandeau. Husemann. Jorissen. Kieffer. Lamal. Loof. Otto. Pellagri. Rabinet. Tattersal. Weppen.

**Myrrha:** Bonastre.

**Naphtalin:** Pensoldt.

**Naphthol:** Aymonier. Flückiger. Lustgarten. Richardson. Wolff.

**Narcein:** Arnold.

**Nataloin:** Histed.

**Natriumcarbonate:** Biltz.

**Nicotin:** Arnold. Roussin.

**Nitrosokörper:** Liebermann.

**Oele, fette** (die nachgestellten Buchstaben bedeuten: A Arachisöl, C Cottonöl, Cac. Cacaoöl, O Olivenöl, R Ricinusöl, S. Sesamöl):

Andoynaud. Barbot O. Basoletto S. Baudouin S. Becchi C. Behrens S. Boudard. Boudet O. Brullé C. O. Cailletet. Carlinfanti S. Crace-Calvert. David. Deiss C. Di Vetere R. Finkener R. Filsinger Cac. Flückiger - Behrens S. Gassend S. Geitel. Glässner. Hager Cac. Hauchecorne C. Hehner. Heydenreich C. Holde. Hübl. Jacobsen. Köttendorfer. Labiche C. Lewin S. Livache. Lux. Maumené. Merz. Meyer. Millian S. C. Poutet. Reichert-Meissl. Renard A. Roth. Royère. Schneider O. Schönvogel. Souchère A. Storch. Tocher S. Valenta. Vetere R. Villavecchia S. Welmann.

**Oele, ätherische:** Dragendorff. Hager. Hehn. Perrot. Puscher. Tuchen.

**Organische Körper:** Lassaigne.

**Oxon:** Böttger. Houseau. Wurster. Schönbein.

**Papier:** Dahlmann. Wolesky.

**Pepton:** Posner. Salkowsky.

**Pferdefleisch:** Bräutigam.

**Phenacetin:** Hirschsohn. Reuter. Ritsert. Schröder.

**Phenol(e):** Allen. Bodde. Davy. Eykman. Fresenius. Hoffmann. Hoppe-Seyler. Jacquemin. Landolt. Lex. Liebermann. Millon. Kintschgen-Gintl. Plugge. Pollaci. Salkowsky. Tommasi.

**Phloroglucin:** Weselsky.

**Phosphor:** Hager. Mitscherlich. Scherer.

**Phosphorigsäure:** Pagel.

**Picrotoxin:** Becker. Otto.

**Pilocarpin:** Lenz.

**Quecksilber:** Gaglio. Jolles. Merget.

**Reagenspapiere:** Boas. Geissler. Griess. Houzeau. Musculus. Oliver. Schönbein. Schönbein-Pagenstecher. Schott. Stahl. Wurster.

**Rohrzucker** (vergl. auch Glykose): Basoletto. Conradi. Capezzuoli. Fehling. Fischer. Molisch. Papsogli. Reich. Runge.

**Rum:** Karle. Wiederholt.

**Saccharin:** Bornstein. Kayser. Lindo. Schmitt.

**Salicin:** Creuse.

**Salicylsäure:** Millon. Schulz. Spica.

**Salpetersäure:** Braun. Desbassin. Horsley. Lindo. Reichardt. Richmont. Schmidt.

**Salpetrigsäure:** Denigès. Fresenius. Griess. Griess-Ilosvay. Lindo. Lunge. Meldola. Schäffer. Wilson.

**Salzsäure:** Contejean. Günzburg. Mohr. Schuchardt. Uffermann. Villiers.

**Säuren:** Geogehan. Mohr. Uffermann.

**Schmiermittel:** Holde. Schweitzer.

**Schwefel:** Hager.

**Solanin:** Clarus.

**Sparteïn:** Marque.

**Stickstoff:** Donath. Knop.

**Strychnin:** Fraude. Lyon. Vitali.

**Sulfonal:** Ritsert. Schwarz. Vulpus.

**Thallin:** Skraup.

**Thiophen:** Meyer.

**Thiotolen:** Laubenheimer.

**Thonerde:** Thénard.

**Traubenzucker** siehe Glykose.

**Tyrosin:** Hoffmann. Piria.

**Unterchlorigsäure:** Kolter.

**Vaselin:** Crouzel.

**Veratrin:** Luchini. Schumpelitz. Trapp. Weppen.

**Wasser:** Dupasquier. Hager. Mann. Merget. Stahl.

**Wasserstoffsperoxyd:** Bach. Böttger. Denigès. Kassner. Schönbein. Traub. Wurster.

**Weinfarbstoff:** Arata. Böttger. Cazeneuve. Faure. Girard. Nessler. Pradine.

**Wismuth:** Léger. Schneider.

**Zink:** Rinnmann.

*Rückblicke auf die Pharmacie im Jahre 1895; von A. Schneider<sup>1)</sup>.*

*Die historisch-literarische Ausstellung gelegentlich der Dresdener (XXV.) Haupt-Versammlung des Deutschen Apotheker-Vereins 1896; von Schelenz<sup>2)</sup>.*

Einen Vortrag über vorhippokratische Pharmacie hielt von Oefele<sup>3)</sup>.

Den im Vordergrund des Interesses der pharmaceutischen Kreise stehenden *Wortschatz der Arzneimittelnamen* hat Jul. Altschul<sup>4)</sup> zum Gegenstand zeitgemässer Darlegungen und Erläuterungen gemacht.

*Mittel und Wege zur Gewinnung chemisch reiner Präparate* haben G. Arends und E. Teisler<sup>5)</sup> in einer ausführlichen Abhandlung mitgetheilt. Die Verfasser gehen davon aus, dass die Schwierigkeiten bei der Darstellung chemischer Präparate, besonders organischer Präparate, erst dann beginnen, wenn es sich darum handelt, aus dem Producte genau vorgeschriebener Reactionen den gewünschten Körper auszuschcheiden und zu reinigen, und theilen deshalb ihren Arbeitsgang in zwei Theile: die Isolirung des gesuchten Körpers und die Reinigungs-

1) Pharmac. Centralh. 1896. 1. 27. 87. 67.

2) ebenda 1896. 673.

3) Pharmac. Zeitung 1896. 650.

4) Pharm. Centralh. 1896.

88. 119.

5) Pharm. Ztg. 1896, 502. 509.

methoden. In dem ersten Abschnitt werden praktische Winke für die Trennung von Flüssigkeiten, die Trennung von festen und flüssigen Körpern und die Trennung fester Körper, im zweiten Theil der Abhandlung für die Reinigung von Flüssigkeiten, die Reinigung fester Körper, die Trennung und Reinigung gasförmiger Verbindungen gegeben. Ein näheres Eingehen auf den reichen Inhalt der Arbeit an dieser Stelle gestattet der Raum nicht.

(Hier folgt nebenstehende Tabelle.)

Eine *Spiritusstabelle* hat Ronde<sup>1)</sup> zusammengestellt; dieselbe giebt an, wie viel Spiritus von verschiedener Stärke man gebraucht, um je ein Kilo der officinellen und sonst gebräuchlichen Spirituspräparate von der vorgeschriebenen Stärke zu erhalten.

Ueber *chemische Prüfung homöopathischer Präparate* berichtete G. Kittel<sup>2)</sup>.

Ueber häufiger vorkommende *Bemängelungen bei Apothekenrevisionen* machen Mittheilungen C. Schacht sowie Schacherl<sup>3)</sup>.

Das Vorkommen von *Berliner Blau* in *einigen Chemikalien*, besonders in Plumb. acetic., und auch in Citronensäure erklärte Pusch<sup>4)</sup> dadurch, dass die erwähnten Chemikalien meist durch Ferrocyankalium vom Eisen befreit würden, ein kleiner Ueberschuss des Fällungsmittels aber leicht in demselben zurück bliebe. Diese geringen Spuren von Ferrocyankalium bilden dann nach und nach unter dem Einfluss der atmosphärischen Luft Berliner Blau.

*Vorschläge zur Pharmakopöerevision* nach dem Gutachten der Oesterr. Pharm. Gesellschaft<sup>5)</sup>.

Praktische Vorschläge zur *Revision des Arzneibuches* wurden auf dem in Mons abgehaltenen belgischen Apothekercongress gemacht<sup>6)</sup>.

Werthvolle Beiträge zur *Prüfung und Werthbestimmung pharmaceutisch-chemischer Präparate* lieferte M. Klar<sup>7)</sup>.

Eine Tabelle über die *Empfindlichkeit verschiedener Metallreactionen* veröffentlichte B. Neumann<sup>8)</sup>. Folgender Auszug aus derselben möge zur Ergänzung des in der Realencyclopädie der Pharmacie von Geissler und Möller Bd. 4 (1888) abgedruckten Verzeichnisses dienen:

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 77. 2) Viller's Archiv für Homöopathie 4, 360 bis 362; Pharm. Centralb. 1896, 48. 3) Pharm. Centrhl. 1896, 190—193; Pharm. Ztg. 1895, 715; Zeitschr. des österr. Apoth. Vereins 1895, 731. 4) Pharm. Ztg. 1896. 5) Pharm. Post 1896, 548. 6) Journ. de Pharm. d'Anv. 1896, 349. 7) Pharm. Ztg. 1896, No. 89. 8) Chem. Ztg. 1896, 763.

Metall	Reagens	Grenze der Empfindlichkeit
Arsen (als arsenige Säure)	Kalkwasser	1 : 4000
	Elektrolyse	1 : 1500
Antimon	Schwefelwasserstoff	1 : 100000
	Kalkwasser	1 : 1200
	Kaliumcarbonat	1 : 2000
Blei	Schwefelsäure	1 : 40000
	Natriumsulfat	1 : 5000
	Kaliumcarbonat	1 : 20000
	Ferrocyankalium	1 : 18000
	Kaliumjodid	1 : 10000
	Cochenillelösung	1 : 400000
Cadmium	Schwefelnatrium	1 : 250000
	Ferrocyankalium	1 : 10000
	Natronlauge	1 : 50000
	Natriumcarbonat	1 : 20000
Eisen (als Oxydsalz)	Ammoniak	1 : 800000
	Schwefelnatrium	1 : 700000
(als Oxydsalz)	Ferricyankalium	1 : 440000
	Ammoniak	1 : 500000
	Oxalsäure	1 : 5000
	Gerbsäure	1 : 440000
	Schwefelnatrium	1 : 700000
Iridium	conc. Schwefelsäure und Ammonnitrat	1 : 1000000
Kalium	Platinchlorid	1 : 205
	Weinsäure	1 : 220
Kobalt	Kaliumxanthogenat	1 : 100000
	Ammoniak	1 : 40000
	Schwefelnatrium	1 : 1000000
	Aetznatron	1 : 10000
Kupfer	Kaliumferrocyanür	1 : 250000
	Ammoniak	1 : 50000
	Schwefelwasserstoff	1 : 500000
	Kaliumarsenit	1 : 10000
	Schwefelnatrium	1 : 700000
	Natronlauge	1 : 30000
	Kaliumcarbonat	1 : 14000
	Bromwasserstoff	1 : 10000
	Guajakinctur und Blausäure	1 : 500000
Magnesium	Ammoniak	1 : 6000
	Ammoniak und Phosphorsäure	1 : 200000
Mangan	Silbernitrat und Natronlauge	1 : 20000
	Ammoniak	1 : 100000
	Schwefelnatrium	1 : 500000
Nickel	Brom und Kalilauge	1 : 1000000
	Ferrocyankalium	1 : 100000
	Ammoniak	1 : 10000
	Schwefelnatrium	1 : 1000000

Metall	Reagens	Grenze der Empfindlichkeit
Nickel Quecksilber (als Oxydsalz)	Natronlauge	1 : 10000
	Kalkwasser	1 : 4000
	Ferrocyankalium	1 : 1500
	Alkalilauge	1 : 6000
(als Oxydsalz)	Natriumchlorid	1 : 80000
	Alkalilauge	1 : 80000
	Kaliumcarbonat	1 : 7000
Silber	Jodkalium	1 : 4000
	Kaliumchromat	1 : 10000
	Kaliumarseniat	1 : 10000
	Schwefelwasserstoff	1 : 35000
	Chlornatrium	1 : 24000
Zink	Ammoniak	1 : 6000
	Ammoncarbonat	1 : 8000
	Schwefelammon	1 : 100000

Einen Beitrag zur *Anwendung und Dosirung stark wirkender Arzneimittel* lieferte Ch. Pottiez<sup>1)</sup> in einer längeren Arbeit, deren Resultate in dem Vorschlag zusammengefasst werden, dass möglichst nur krystallinische Stoffe zur Anwendung kommen sollen, wenn man die Wahl zwischen amorphen und krystallinischen Verbindungen hat, und dass für sämtliche stark wirkende Stoffe Maximaldosen festzustellen sind, auch wenn dieselben nicht im Arzneibuch Aufnahme gefunden haben. Er schlägt z. B. folgende Maximaldosen vor: Acidum carbol. 0,25—0,75 (als Gegen-gift Natrium sulfuric.), Aconitin 0,00025—0,0005, Kreosot 1,0 bis 3,0 (das D. A.-B. 0,2—1,0), Extract. fluid. Hydrast. canad. 2,0—6,0, Ichthyol 1,2—4,0, Jodol 0,5—1,5,  $\beta$ -Naphthol 0,2—0,6, Narceïn 0,01—0,05, Picrotoxin 0,002—0,006, Spartein. sulfuric. 0,05—0,15.

Die Frage: *Was ist eine Dosis maxima pro die des D. A.-B.?* wurde von J. Mulfinger<sup>2)</sup> erörtert. Nach dem Texte des Arzneibuches darf man wohl annehmen, dass dasselbe als Tag einen Zeitraum von 24 Stunden annimmt, denn bei Vin. Colchici ist eine Maceration von 8 Tagen, bei Sirupus Senegae eine solche von 2 Tagen vorgeschrieben, während bei Sirupus Rhei von 12 Stunden gesprochen wird. Es ergibt sich hieraus deutlich, dass die Bearbeiter des D. A.-B. einen Unterschied machen zwischen einem Tag und 12 Stunden. Die Ansicht vieler Fachmänner, dass sich die Maximaldosis pro die auf einen Zeitraum von nur 12 Stunden beziehe, dürfte demnach nicht als richtig zu betrachten sein, zumal es in der Praxis auch nicht selten vorkommt, dass Medikamente ohne Unterbrechung beispielsweise dreistündlich ge-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 2.

2) Pharm. Centralh. 1896, 15.



nommen werden müssen, also ohne jede Rücksichtnahme auf die sogen. Tages- oder Nachtzeit. Zum Schlusse sei noch der Bestimmung in der Maximaldosen-Tabelle des D. A.-B. III „Für einen erwachsenen Menschen“ gedacht. Da es oft ganz unmöglich ist, das Alter der Patienten zu erforschen, sollte es allen Aerzten zur Pflicht gemacht werden, bei differenten Mitteln neben dem Namen des Kranken, das Alter desselben zu schreiben.

Entgegen der Ansicht, dass bei Berechnung der Maximaldosen unter einem Tag die Zeit von 24 Stunden zu verstehen sei, meint G. B. Schmidt<sup>1)</sup>, dass man von diesen 24 Stunden wenigstens die Zeit abrechnen müsse, während welcher der Mensch zu schlafen pflegt, dass also ein Tag im Sinne der Maximaldosen-Tabelle nur zu 14—16 Stunden anzunehmen sei. Stokvis (ebenda) dagegen hält überhaupt Nichts von den gesetzlich bearbeiteten Maximaldosen und ist der Meinung, dass jeder Arzt für die Folgen dessen verantwortlich zu machen sei, was er verschreibt, und dass in Ländern, wo es keine Maximaldosentabellen gäbe, auch nicht mehr Vergiftungsfälle vorkommen als beispielsweise in Holland, Deutschland und Oesterreich.

Die *Normirung des Inhaltes von Thee-, Kinder- und Esslöffeln* und die danach herzustellenden *Einnehmegläschen* waren Gegenstand der Erörterung<sup>2)</sup>. Letztere sollen wie bekannt durch Theilstriche den Inhalt der verschiedenen Löffelsorten genau abgrenzen, sind aber, wie H. Mayer (Sächs. ärztl. Correspond.-Bl. 1896, 9) ermittelt hat, im Handel in so verschiedenen Grössen zu finden, dass ihre Anwendung ebenso wenig eine genaue Dosirung ermöglicht, wie der Gebrauch der in Bezug auf den Inhalt oft recht verschiedenen Löffel. Schon im 1874er Pharmaceutischen Kalender findet sich die Angabe, dass auf einen Thee- oder Kaffeelöffel 2,5—3,5 g, auf einen Kinderlöffel 7,5—10,0 g und auf einen Esslöffel 12,75—15,0 g zu rechnen sind. Im Allgemeinen gilt ja auch die Menge von 3 g, 7,5 g und 15 g bei der Berechnung des Inhaltes der einzelnen Löffelarten, doch handelt es sich dabei nur um eine stillschweigende Uebereinkunft, der jeder bindende gesetzliche Charakter fehlt. Es wurde deshalb in der Ph. C.-H. vorgeschlagen, diese in der Praxis längst geltenden Maasse in das Ergänzungsbuch zum D.A.-B. aufzunehmen und danach zu trachten, dass dieselben in Cubikcentimetern ausgedrückt, auch bei der Darstellung von Einnehmegläschen Berücksichtigung finden, so dass also 1 Thee- oder Kaffeelöffel = 3 cc, 1 Kinderlöffel oder halber Esslöffel = 7,5 cc und 1 Esslöffel = 15 cc zu rechnen wäre. Eine diese für die Berechnung der Maximaldosen wichtigen Maasse regelnde Bestimmung würde vor Allem in das Arzneibuch Aufnahme finden müssen, da dieses allein für die Apotheker maassgebend ist.

Ueber die *Aufbewahrung von Arzneimitteln* in den Apotheken

1) Pharm. Weekbl. 1896, No. 26.

2) Pharm. Centralh. 1896, No. 52.

machte F. Miehe<sup>1)</sup> praktische Vorschläge: Nicht nur die verschiedenen Säfte, sondern auch trockne narkotische Extracte, Ferrum jodatum saccharatum und ähnliche empfindliche Präparate sollen in kleine Flaschen abgefüllt und luftdicht verschlossen im Keller aufbewahrt werden. Sehr hygroskopische Mittel, wie Acid. monochloraceticum, Ferrum bromatum, Natrium nitrosum, Zincum jodatum u. a. m. sind am besten in gut verschlossenen Gefässen über Aetzkalk (in einem sogen. Kaltrockenschrank) aufzubewahren. Auch für Gummiharze ist dies zu empfehlen. Vegetabilische gerollte und gestrichene Pflaster, welche im Keller leicht schimmeln, gehören in die Materialkammer. Seife soll stets sorgfältig gesondert von anderen Stoffen aufbewahrt werden. Ebenso empfiehlt Verfasser für alle stark riechenden Arzneimittel, auch wenn es nicht besonders vorgeschrieben ist, die Verwendung von Blechkästen und gesonderte Aufbewahrung. Als practische Gefässe für die Materialkammer haben sich die bekannten Papierfässer erwiesen und als solche für flüssige Arzneimittel einfache Glasstöpselflaschen aus sogen. Packglas ohne eingebrannte Schrift, welche man leicht selbst signiren und jederzeit beliebig auswechseln kann.

Die *Lichtempfindlichkeit verschiedener Arzneimittel* studirte Stevens<sup>2)</sup>. Darnach sind ausser den im Arzneibuch besonders erwähnten Arzneimitteln noch die folgenden vor Licht zu schützen: Acid. carbolicum, Acid. formicicum, Acid. hydrochloricum, Acid. nitricum, Acid. hydrocyanic., Acid. sulfuros., Aether acetic., Ammon. jodatum, Aqua Rosarum, Arsenium jodatum, Bismutum citricum, Chininsalze, Ferrum citricum ammon., Ferrum sesquichloratum, Ferrum jodat. und alle anorganischen Eisensalze, welche mit Zucker oder anderen organischen Stoffen vermischt sind, wie z. B. Ferrum carbonic. sacch., Ferr. oxydat. sacch., Ferr. valerianic. u. s. w., Jodoform, Kreosotum, Liquor Ferri acetici, Liquor Ferri sesquichlor., Liquor Natri hypochlorosi, Methylum salicylic., Natr. salicylic., Olea aetherea, Plumb. jodatum, Spirit. aeth. nitrosi, Strontium jodatum.

E. Liesegang<sup>3)</sup> veröffentlichte Mittheilungen über *Sublimation und Destillation in den Standgefässen*, durch welche dargethan wird, dass nicht nur wie bekannt die Einwirkungen von Luft, Wärme oder Feuchtigkeit, sondern auch das Licht manche sonst recht haltbaren Körper beeinflussen oder wenigstens ihre physikalische Beschaffenheit verändern können. Braune Gläser sind nutzlos, da die chemisch wirkenden Lichtstrahlen nicht in Betracht kommen. Es dürften vielmehr die früher allgemein üblichen undurchlässigen Porzellanbüchsen den modernen und eleganten Milchglas- oder Glasgefässen vorzuziehen sein.

Eine *neue Form des Apothekenmanuale* von Ferd. Pokorny in Freiberg (Mähren) besteht aus einem viereckigen, mit Lein-

1) Apoth. Ztg. 1896, No. 88 u. 84.

2) Amer. Drugg. 1896, Juli 25.

3) Naturwissenschaft. Wochenbl. 1896, 5; Pharm. Ztg. 1896, 166.

wand überzogenen und mit einem Deckel versehenen Karton, der 16 cm lang,  $8\frac{1}{2}$  cm tief und 12 cm hoch ist und innen 12 Abtheilungen in 2 Reihen, also je 6 in einer Reihe hat, von denen jede ein Kartontäschchen mit 10 Kartonblättern in Grösse und Form der gewöhnlichen Visitenkarten enthält. Ausserdem enthält der Karton ein verglastes Rähmchen, ähnlich den Ständern für Visitenkartenphotographien, das man entweder auf den Tisch stellen oder aufhängen kann. Auf die Kartonblätter, die in den Fächern alphabetisch geordnet sind, werden nun die verschiedenen Recepte abgeschrieben, ohne Bereitungsanweisung, jedoch in der Menge, wie sie in der Regel bereitet werden. Auf jedem Kartonblatte haben 2—5 Recepte Platz, wodurch das Manuale nicht zu umfangreich wird. Beim Gebrauche nimmt man nun die betreffende Vorschrift aus dem Fache, schiebt sie in das Rähmchen und stellt oder hängt dieses vor sich auf. Eine Verunreinigung der Blätter ist nicht möglich und man ist auf solche Weise nicht mehr gezwungen, das umfangreiche Manuale auf den nicht immer sauberen Arbeitstisch zu legen und dasselbe der Beschmutzung durch etwaiges Ueberspritzen von Flüssigkeiten und ähnliche Zufälle auszusetzen<sup>1)</sup>.

*Homöopathische Stöpselketten.* Die Königl. Württembergische Regierung verlangt bei Apothekenrevisionen, dass die Separanda und Venena auch auf den Korken revisionsmässig, also roth auf weiss, bezw. weiss auf schwarz und unter Angabe der Potenz bezeichnet sein müssen.

Löffler<sup>2)</sup> bedient sich, wie er im Aerztl. Corr.-Bl. mittheilte, seit längerer Zeit bei der *Abfassung seiner Recepte der lateinischen Nomenclatur mit griechischen Buchstaben*, um dem Publikum die verordneten neueren Arzneimittel, welche dieses meistens kennt, zu verschweigen.

Von physikalischem Interesse ist ein Vortrag von M. Altschul<sup>3)</sup> über *kritische Temperaturen*. Er betonte besonders die Brauchbarkeit der Bestimmung der kritischen Temperaturen zur Ermittlung der Reinheit zahlreicher Stoffe und zeigte an verschiedenen Beispielen, wie die kritische Temperatur noch deutlich schwankt, selbst wenn der Siedepunct desselben Körpers constant zu sein scheint.

M. Altschul<sup>4)</sup> fand im Pictet'schen Laboratorium folgende, bisher zum Theil noch nicht beobachtete *Erstarrungspuncte*:

Benzylchlorid . . .	— 47,9°
Benzalchlorid . . .	— 17,0°
Benzotrichlorid . . .	— 17,0°
Benzaldehyd . . .	— 13,5°
Pyridin . . . . .	bei — 100° noch flüssig
Piperidin . . . . .	— 17,0°
Chinolin . . . . .	— 19,5°

1) Pharm. Ztg. 1896, 613.

2) Pharm. Ztg. 1896, No. 5.

3) Zeitschr. f. Kälte-Industrie 1896, 9.

Zimmtaldehyd . . .	—	7,5°		
Propionsäure . . .	—	24,5°		
Orthoxylol . . .	—	45,0°		
Toluol . . . . .	bei	100°	noch nicht erstarrt	
Isobuttersäure . . .	„	80°	„	„
Milchsäure . . . . .	„	89°	„	„
Mesitylen . . . . .	„	80°	„	„
Acetessigester . . .	„	80°	„	„
Monomethylanilin . .	„	80°	„	„
Metaxylol . . . . .	„	80°	„	„
Toluol . . . . .	friert	100°	noch nicht	
Benzylchlorid . . .	krystallisirt	17,9°		
Benzalchlorid . . .	„	17,0°		
Benzotrichlorid . . .	„	17,0°		

Die *Einstellung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit unter Benutzung der Volumendifferenz* wird von Weiss<sup>1)</sup> empfohlen. Diese Volumendifferenz erklärt Verfasser mit folgenden Worten: „Eine wässerige Lösung, welche  $p_1$  Procente eines Salzes enthält, dessen specifisches Gewicht  $s_1$  sei, habe das specifische Gewicht  $S$ . Dann ergiebt die Mischungsformel:

$$\frac{100}{S} = \frac{p_1}{s_1} + (100 - p_1)$$

Daraus leitet sich ab:

$$100 - \frac{100}{S} = p_1 \left( 1 - \frac{1}{s_1} \right)$$

Betrachtet man die linke Seite dieser Gleichung, so sieht man, dass dieselbe eine ganz bestimmte Bedeutung hat. Es ist nämlich  $\frac{100}{S}$  das Volumen, in Cubikcentimetern ausgedrückt, von 100 g der Lösung.

$100 - \frac{100}{S}$  ist also die Differenz der Cubikcentimeter von 100 g Wasser und 100 g der Lösung und diese Differenz habe ich als Volumendifferenz bezeichnet. Die Volumendifferenz kann man nun ein für alle Male für alle möglichen specifischen Gewichte berechnen und das Ergebniss in einer Tabelle zusammenstellen“. Eine solche Tabelle hat Weiss aufgestellt und er hofft, dem practischen Apotheker durch dieselbe ein bequemes Hülfsmittel zur Einstellung des specifischen Gewichtes der verschiedensten Flüssigkeiten an die Hand zu geben.

Die *Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 100°*; von Evers<sup>2)</sup>.

Wickl<sup>3)</sup> untersuchte mit einem von Kaiser u. Schmidt in Berlin construirten Galvanometer die *Schmelzpunkte einiger officineller Salze* und erhielt vielfach von den bisherigen Ergebnissen

1) Apoth. Ztg. 1896, 694.

2) Pharm. Ztg. 1896, No. 88.

3) Pharm. Post 1896, 42.

abweichende Resultate. Er fand: Silbernitrat 199°, Kalisalpeter 342°. Borax 589°, Jodnatrium 688°. Jodkalium 711°, Bromkalium 736°, Bromnatrium 759°, Soda 855°, Natriumsulfat 881°, Pottasche 890°, Kaliumsulfat 1485°. — Die *Temperaturen der verschiedenen Flammen* sind folgende: Alkoholflamme 1390°, Bunsenflamme, blaue Spitze 1510°, Bunsenflamme, heissester Theil 1600°.

Zum *Waschen von fetten und sonst schwer zu reinigenden Geräthschaften* empfiehlt Mutniansky<sup>1)</sup> das Polysolvin, ein mehr oder weniger reines, im Handel unter dem Namen Türkischrothöl erhältliches Präparat, welches zum grössten Theil aus Ricinolschwefelsäure besteht.

Eine sehr einfache Methode zum *Austrocknen von Flaschen* ist im Pharm. Journ. Transact. angegeben. Man schwenkt nämlich die zu trocknenden Flaschen mit etwa 30 g weissem Senfsamen aus. Derselbe saugt alle Feuchtigkeit auf, so dass die Gefässe in wenig Minuten mit Oel oder ähnlichen Flüssigkeiten gefüllt werden können.

*Ueber die Indikatoren im Lichte der Jonentheorie<sup>2)</sup>.*

Die *Vorschrift des Arzneibuches zur Bereitung von Lackmuspapier* ist unzureichend und sind genaue Vorschriften über Bereitung wie über Empfindlichkeit und Prüfung unbedingt erforderlich. Forderungen des Arzneibuches wie die, dass Lackmuspapier durch dieses oder jenes Präparat nicht, nicht sofort, kaum, schwach, nur schwach, langsam bläuend; nur langsam, neutral oder doch nur sehr schwach sauer, erst beim Trocknen schwach roth oder dass Ferr. sulf. fast ohne Wirkung auf blaues Lackmuspapier sein soll, haben kaum einen Werth, wenn nicht ein Lackmuspapier von bekannter Empfindlichkeit den Prüfungen zu Grunde gelegt wird. Abgesehen davon, dass man das Lösungsverhältniss bei manchen Präparaten (Kal. acet.) vergebens sucht, fehlt im Arzneibuche die Zeitangabe, wie lange das Reagenspapier in die Flüssigkeit getaucht resp. hineingelegt werden soll. Bei der Darstellung von empfindlichem Lackmuspapier verfährt man nach *Ronde<sup>3)</sup>* am rationellsten und sichersten, wenn man die im Handel vorkommenden grau- bis dunkelblauen sehr alkalischen Würfel in grobes Pulver verwandelt, mit dem 12–15fachen Wasser übergiesst und einen Tag unter öfterem Umrühren in einer Porcellanschale stehen lässt. Hierauf saturirt man die dunkelblaue Mischung allmählich mit concentrirter Schwefelsäure, bis die Lösung erst violettbläulich, dann violettrothlich, weinroth und zuletzt hellroth geworden ist, und stellt zur Verjagung der störenden freien Kohlensäure  $\frac{1}{4}$  Stunde auf vollen Dampf. Zu der meist wieder blau werdenden Flüssigkeit setzt man so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis eingetauchtes Filtrirpapier eben violettrothlich erscheint. Nach dem Erkalten kolirt man durch ein Tuch und stellt durch tropfenweises Zusetzen von verdünnter

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896.

2) Pharm. Centralh. 1896, 729.

3) Pharm. Ztg. 1896, 736.

Schwefelsäure oder Spuren Lackmuspulver die Lösung so ein, dass Stückchen von eingetauchtem und schnell getrocknetem Filtrirpapier die gewünschte rothe oder blaue Nüance eben haben. Diese Proben müssen, bevor die ganze Papiermenge getränkt wird, auf ihre Empfindlichkeit geprüft resp. annähernd eingestellt werden. Um nicht gestreiftes oder fleckiges Papier zu erhalten, ist eine Filtration der Kolatur unbedingt nothwendig. Zur Neutralisation von 100 g gepulverten Lackmus verbraucht man durchschnittlich 8,5—9,0 g conc. Schwefelsäure. Damit schönes, auf beiden Seiten gleichmässig gefärbtes Papier resultirt, sei noch erwähnt, dass das Filtrirpapier mit einer Scheere — nicht Messer — geschnitten, und jeder einzelne durch die Farbstofflösung langsam gezogene und am unteren Ende abgestrichene Bogen auf ausgespannte Fäden zum Trocknen gehängt werden muss. — Scheinbar neutrales Papier, welches wegen seiner meist violettbläulichen Farbe für scharf empfindliches blaues gehalten wird, zeigt meist saure Reaction an und besitzt eine Empfindlichkeit, die es für pharmaceutische Zwecke fast unbrauchbar macht, da dann die Neutralität der meisten Salzlösungen besonders nach längerer Einwirkung, zu wünschen übrig lässt. Ziffermässig bestimmt man die Empfindlichkeit durch zwei bis höchstens drei Minuten langes Eintauchen resp. Einlegen von Reagenspapier in sehr verdünnte Säure (Salzsäure) oder Alkalien (Ammoniak). Nach obiger Methode gelingt es leicht, Papiere von einer Schärfe 1 = 150000 darzustellen, ja sogar bei einiger Uebung lässt sich die äusserste Grenze der Empfindlichkeit 1:200000 erreichen. Zu dieser Bestimmung eignet sich nur „frisch destillirtes“ Wasser unter Verwerfung des ersten Viertels des Destillates, welches nachweisbare Spuren Säure enthält. Umgekehrt nimmt in Flaschen oder gar Krügen aufbewahrtes Wasser mehr als Spuren von Alkalien auf, wodurch die Empfindlichkeit des rothen Reagenspapiers um das 2—3fache scheinbar erhöht wird. Als minimale Empfindlichkeit sollte das Arzneibuch 1 — ca. 15000 festsetzen und folgende Prüfung vorschreiben: Ein Streifen rothes (blaues) Lackmuspapier, in 1 Liter Wasser, welches 10 Tropfen Ammoniakflüssigkeit (3 Tropfen Salzsäure) enthält, hineingelegt, muss nach wiederholtem Umrühren nach 2 Minuten alkalische (saure) Reaction anzeigen.

Eine Vorschrift zur Herstellung von *empfindlicher Lackmuspunctur und von Lackmuspapier* gab auch Sachs<sup>1)</sup>: Ein abgewogenes Quantum Lakmus in Stücken wird in einer Porcellanschale mit destillirtem Wasser übergossen, gemischt und 12 Stunden stehen gelassen. Darauf wird die Mischung durch Watte colirt, die erhaltene Flüssigkeit bis zum Gewicht des angewandten Lackmus auf dem Wasserbade eingedampft, mit 3 Gewichtstheilen 90 %ig. Alkohol versetzt und nach Ansäuerung mit Salzsäure (1:2) 48 Stunden der Ruhe überlassen. Hierdurch setzt sich das Azo-

1) Pharm. Ztschr. f. Russl. 1896.

litmin in Form eines braunen Niederschlages am Boden des Gefässes ab, während der violette Farbstoff in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit heissem, schwach angesäuertem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Ammoniak die blaue Farbe, ohne einen Stich ins Violette, liefert. Das auf diese Weise erhaltene Azolitmin wird dann in destillirtem, mit Ammoniak schwach alkalisch gemachtem Wasser im Verhältniss 1 : 3,5 gelöst, genau neutralisirt und, um es haltbar zu machen, darauf mit 10 %igem Alkohol versetzt. Die auf diese Art dargestellte Lackmuslösung soll überaus empfindlich sein. Zur Herstellung von Lackmuspapier werden Streifen von Fließpapier oder noch besser satinirtem Papier, nach vorherigem Auswaschen mit Wasser, in diese Lösung 6 Stunden lang getaucht und dann im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Das so erhaltene Lackmuspapier wird hierauf in gut schliessbaren Kästen vor Licht geschützt aufbewahrt.

Um die *Untersuchung des käuflichen Lackmus* hat sich R. Brown <sup>1)</sup> besonders bemüht. Er fand darin neben dem als Indicator wirksamen Azolitmin noch drei andere Farbstoffe, das seltene Spaniolitmin, das Erythrolein und das Erythrolitmin. Der Gehalt an Azolitmin schwankt bei neun Mustern zwischen 3,4 und 14,22 %, was Verfasser auf die verschiedenartige Zubereitungsweise der Rohdroge zurückführt. Er schlägt deshalb an Stelle der gebräuchlichen Lackmustincturen die Anwendung von reinem Azolitmin vor, welches man durch Extraction des Lackmus mit kochendem Wasser und Ausfällen der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit absolutem Alkohol gewinnen kann.

Als Ersatzmittel für Reagenspapier hat die Firma Th. Christy u. Co. <sup>2)</sup> in London einen *Lackmустift* in den Handel gebracht, welcher wie ein gewöhnlicher Farbstift in der einen Hälfte mit rothem und in der anderen mit blauem Lackmusfarbstoff gefüllt ist. Durch Betupfen eines mit der zu prüfenden Flüssigkeit getränkten Papiere mit dem Stift wird die Reaction der Flüssigkeit schnell und sicher ermittelt.

*Resazurin, ein Indicator für die Alkalimetrie.* Zur Herstellung des Resazurins löst man nach Crismer <sup>3)</sup> 4 g Resorcin in 400 cc wasserfreiem Aether und fügt 40 bis 45 Tropfen Salpetersäure (1,25 spec. Gew.), welche mit Salpetersäureanhydrid gesättigt ist, hinzu. Nach zweitägigem Stehenlassen in der Kälte bedeckt sich der Grund des Gefässes mit schwärzlichen Krystallen von braunrothem Reflex. Man decantirt die rothe Flüssigkeit, welche Resorcin und zwei Nitroresorcine enthält, und wäscht die Krystalle mit Aether, bis das Waschwasser sich mit Ammoniak blau färbt. Das Resazurin ( $C_{12}H_7NO_4$ ) ist wenig in Wasser, mehr in Alkohol und sehr leicht in Essigäther löslich und giebt mit Wasser, Al-

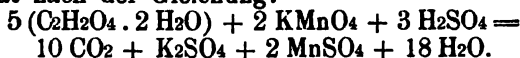
1) Pharm. Journ. 1896, IV. 1341.

2) Pharm. Ztg. 1896, 319.

3) Répert. de Pharm. 1896, 208.

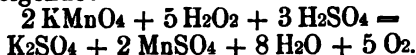
kalien und Alkalicarbonaten blaue Lösungen, die durch Säuren geröthet werden. Zur Verwendung als Indicator für die Alkalimetrie empfiehlt Crismer eine Lösung von 0,2 Resazurin in 40 cc  $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammoniak, welche er mit Wasser zu einem Liter auffüllt. Diese Lösung (1 : 5000) ist sehr haltbar, zeigt eine tiefblaue Farbe und 2 bis 3 Tropfen genügen, um 200 cc himmelblau zu färben. Nach Koninck wirkt es ebenso wie Turnesol, nur sind die Färbungen schöner. Am besten titirt man mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Boraxlösung ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ), also 19,045 g auf ein Liter <sup>1)</sup>, und mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Oxalsäurelösung (6,285 g auf ein Liter), beide Lösungen neutralisiren sich Volumen mit Volumen. Nicht brauchbar ist Resazurin bei der Titration von Salpetersäure und einbasischen organischen Säuren; wenig empfindlich bei Kohlensäure. Mit Resazurinlösung getränktes Papier kann nur frisch gebraucht werden, weil es leicht zu Resorufin reducirt wird, wodurch eine rothe Färbung entsteht. Die Empfindlichkeit des Resazurins ist sehr gross; denn es genügt, in einem weissen Glas Kolben durch saures Resazurin rosenroth gefärbtes Wasser zu erhitzen, um noch vor dem Sieden die blaue Färbung zu erhalten, welche durch die alkalische Wirkung des sich lösenden Glases hervorgerufen wird.

Als haltbare Controlllösung für den *Titer der Chamäleonlösung* empfiehlt E. Riegler <sup>2)</sup> folgende: Man löst 9,9654 g chemisch reine krystallisirte Oxalsäure in 500 cc Wasser, fügt 50 cc concentrirter Schwefelsäure hinzu und stellt auf 1 Liter ein. Jedem Cubikcentimeter dieser Lösung entsprechen genau 0,005 g Kaliumpermanganat nach der Gleichung:



Zur Titerbestimmung einer Chamäleonlösung bringt man in ein Kölbchen 20 cc dieser Oxalsäurelösung, erhitzt zum Sieden und lässt aus einer Bürette so lange Chamäleonlösung zufließen, bis eben bleibende Rosafärbung eintritt. Die Berechnung ergibt sich von selbst.

Die von H. N. Morse und A. D. Chambers <sup>3)</sup> angegebene Methode zur *Einstellung der Permanganatlösung mit Normal-schwefelsäure* beruht darauf, Permanganat unter Zusatz eines gemessenen Quantums Säure durch ein neutrales Reductionsmittel, Wasserstoffsuperoxyd, zu reduciren und die auf eine bestimmte Menge Permanganatlösung verbrauchte Säuremenge durch Zurücktitiren festzustellen. Die dem Vorgang zu Grunde liegende Gleichung ist die folgende:



Man verfährt folgendermaassen: Man bringt in ein Becherglas eine überschüssige abgemessene Menge Schwefelsäure und setzt etwas

1) Pharm. Centralh. 36. 716.

2) Zeitschr. f. anal. Chemie 1896,

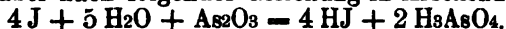
522.

3) Am. Chem. Journ. 1896, 236.



Wasserstoffsuperoxyd hinzu; nun lässt man Permanganatlösung aus einer Bürette zulaufen, bis Rothfärbung eintritt. Man fügt wieder etwas Wasserstoffsuperoxyd zu und dann Permanganatlösung, bis wiederum Färbung eintritt. Dies wiederholt man so oft, bis etwa 50 cc der Permanganatlösung verbraucht sind, wobei man zuletzt in der Flüssigkeit einen minimalen Ueberschuss Peroxyd unzersetzt lässt. Man titirt nun die unverbrauchte Schwefelsäure mittelst  $\frac{1}{10}$ -Normalammoniak unter Anwendung von Lackmus als Indicator zurück. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmten mit dem mittelst Oxalsäure und Tetraoxalat erhaltenen aufs schärfste überein. (Das käufliche Wasserstoffsuperoxyd wird durch Schütteln mit (vorher in einer Muffel erhitztem) Zinkoxyd neutralisirt und dann durch Asbest filtrirt.)

*Die Anwendung saurer Lösungen von arseniger Säure in der Maassanalyse* versuchte Bialobrzski<sup>1)</sup> wie es scheint mit gutem Erfolg. Die Arsenigsäure begünstigt bei Gegenwart von Wasser die Verbindung der Halogene mit Wasserstoff, während sie selbst dabei nach folgender Gleichung in Arsensäure übergeht:



Verfasser wendet eine saure Lösung an. 7 g pulverisirten Arsen-  
glasses werden mit einer Lösung von ca. 70 g Ammoniumacetat auf 300 g Wasser gekocht, worauf die Lösung zum Liter aufgefüllt wird.

ndet nur eine Lösung nicht aber eine Verbindung der Arsenigsäure mit Ammoniumacetat statt. Die Bestimmung der arsenigen Säure nach der Gleichung



kann mit Jod in alkalischer wie in obiger Lösung der arsenigen Säure vorgenommen werden, in letzterer Lösung jedoch besser nach deren Erwärmen auf 70°.

Die obige Lösung kann mit Vortheil das unterschwefligsaure Natrium in der Jodometrie ersetzen, z. B.:

Bestimmung des Chlors im Chlorkalk. 20 g Chlorkalk ange-  
rieben in einen Literkolben gespült und zum Liter aufgefüllt. 10 cc dieser Flüssigkeit = 0,2 g Chlorkalk werden mit 25 cc Arsenigsäurelösung gemischt und mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt, mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, worauf die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung zurücktitirt wird. Gleichung:



Bestimmung der chlorsauren Salze. Eine Chloratlösung wird mit der obigen arsensauren Lösung sowie mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt, worauf aus der äquivalenten Menge der oxydirten arsenigen Säure das Chlorat nach der Gleichung

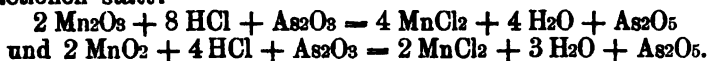


berechnet wird. Ueber die Ausführung s. Original.

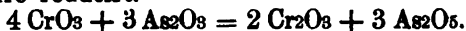
Bestimmung des in den Manganoxiden enthaltenen activen

1) Pharm. Ztschr. für Russl. XXXV, 1896, No. 48.

Sauerstoffs. Hier wird genau so verfahren wie bei der Bestimmung des Sauerstoffs in den Salzen der Chlorsäure. Es finden folgende Reactionen statt:

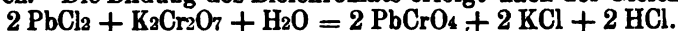


Bestimmung der Chromsäure. Chromsäure wie Chromate und Dichromate werden durch arsenige Säure bei Gegenwart von Salz- oder Essigsäure reducirt.



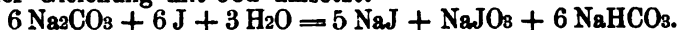
Ausführung wie bei Chlorsäure und Manganoxyden. Bei Gegenwart von Salzsäure geht die Reaction schon in der Kälte, bei Essigsäure erst beim Kochen vor sich.

Bestimmung des Bleies. Versetzt man Bleisalze mit einem Ueberschuss von Kaliumdichromatlösung, welche zuvor mit arseniger Säure titirt worden ist, und hebt man von dem notirten Volumen dieser Mischung eine bestimmte Menge der reinen Flüssigkeit ab, so kann man das überschüssige Dichromat zurücktitriren. Die Bildung des Bleichromats erfolgt nach der Gleichung:



Ausser zu den erwähnten Bestimmungen kann die Lösung der arsenigen Säure in Ammoniumacetat in Folge ihrer Beständigkeit, sowie der Leichtigkeit und Einfachheit ihrer Anwendung, auch zur Maassanalyse anderer Substanzen, welche eine reducirende oder oxydirende Wirkung ausüben, sowie solcher Körper, die auf Kaliumdichromat einwirken, mit Erfolg verwendet werden.

*Die Gehaltsbestimmung von Liquor Kalii arsenicosi nach dem deutschen Arzneibuch (Nachtrag)* bietet, wie F. Dietze <sup>1)</sup> mittheilt, keinerlei Schwierigkeiten, wenn man die im D. A.-B. angegebenen Mengenverhältnisse genau innehält und für einen Ueberschuss von Natriumbicarbonat Sorge trägt. Jodlösung oxydirt bekanntlich arsenige Säure bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat leicht zu Arsensäure. In saurer Lösung geht die Reaction nur sehr träge von statten, deshalb muss soviel Natriumbicarbonat zugesetzt werden, dass ein kleiner Teil ungelöst bleibt. Dann setzt man einige Tropfen reine, völlig klare Stärkelösung hinzu und lässt aus der Bürette Jodlösung zufließen. Die Entfärbung jedes Tropfens erfolgt sofort, solange noch Natriumbicarbonat im Ueberschuss vorhanden; verläuft die Entfärbung langsam, so füge man mehr Bicarbonat zu. Die Verwendung eines stark monocarbonathaltigen Natriumbicarbonats kann ebenfalls das Resultat beeinflussen, da Monocarbonat sich in geringem Maasse nach folgender Gleichung mit Jod umsetzt:



*Einen Beitrag zur Gehaltsbestimmung des Liquor Kalii arsenicosi nach dem Nachtrag zum deutschen Arzneibuch* lieferte auch M. Klar <sup>2)</sup>. Der Liquor stellt

1. durch seinen vorschriftsmässigen Gehalt an unverbundenem

1) Pharm. Ztg. 1896, 653.

2) ebenda 1896, 708.

Alkalimonocarbonat eine alkalische Flüssigkeit dar, kann also als solche an und für sich nicht indifferent gegen Jodlösung sein und

2. reicht, wie schon Dietze bemerkte und wie Klar's Versuche bestätigen, die vorgeschriebene Menge des Natriumbicarbonates nicht aus, um den gleichmässigen, konstanten Uebergang der arsenigen Säure in Arsensäure zu gewährleisten.

Da die von Klar angestellten Versuche zeigen, dass bei genauer Befolgung der Prüfungsvorschrift Ph. G. III (Nachtrag) das gleichmässige Ausfallen der Resultate zu wünschen übrig lässt, der vorgeschriebene Modus daher nicht ganz einwandfrei ist, so dürfte es sich vielleicht empfehlen, bei einer späteren Neuausgabe des D. A.-B. eine grössere Menge Natriumbicarbonat vorzuschreiben, um so auch den weniger Geübten die Titration schnell und sicher ausführen lassen zu können. — Verf. empfiehlt für den vorliegenden Zweck die Einstellung der Jodlösung gegen  $\frac{1}{10}$ -Normalarsenigsäurelösung, da letztere sehr gut haltbar ist und unter genau denselben Bedingungen bereitet wird, unter denen sie dann bei der Gehaltsbestimmung des Liquor Kalii arsenicosi zur Verwendung kommt.

Auch sei eine lehrreiche Besprechung der *Prüfung von Liquor Kalii arsenicosi* von Gutzeit<sup>1)</sup> erwähnt.

Zum Einstellen der volumetrischen Lösungen des Arzneibuches empfiehlt J. Knobloch<sup>2)</sup> das Kaliumdichromat. Nach Beckurts bedarf die von Knobloch angegebene Darstellung der „ $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumdichromatlösung“ insofern einer Veränderung, dass nur 4,9113 g  $K_2Cr_2O_7$  zu 1 Liter gelöst werden (nicht 29,52 g) und ist die Natriumthiosulfatlösung, so weit zu verdünnen, dass 10 cc (nicht 30, wie es in der Original-Abhandlung heisst) 10 cc  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumdichromatlösung entsprechen. Die Normal-Kalilauge wird weiterhin so zu verdünnen sein, dass 10 cc derselben 100 cc  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kaliumdichromatlösung entsprechen.

Jungclaussen<sup>3)</sup> bemerkt bezüglich der Einstellung der  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung, dass Knobloch's Vorschlag, aus dem Jodkalium das Jod mittels Kaliumpermanganat, welches er im Ueberschuss zusetzt, frei und den Ueberschuss des letzteren durch Zusatz von Ferrosulfat unschädlich zu machen, deshalb unrichtig sei, weil sich das Ferrosulfat in Ferrisulfat verwandelt, welches auf das durch Zusatz von  $Na_2S_2O_8$ -Lösung gebildete  $NaJ$  rückbildend einwirkt, so dass wieder freies Jod abgeschieden wird. Demgemäss ist es Jungclaussen nicht gelungen, auch nur annähernd übereinstimmende Resultate zu erzielen, und ergab sich als geringster Verbrauch von (richtiger)  $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfatlösung 22 cc bei 20 cc 1,5 % Jodkaliumlösung = ca. 0,3 Jodkalium = 0,223 Jod, welche nur  $(0,3 : 23,62 = 0,223 : x)$  17,5 cc Thiosulfat-

1) Pharm. Ztg. 1896, 665.

2) ebenda 1896, 729.

3) ebenda 1896, 754.

lösung beanspruchen. (Beckurts empfiehlt an Stelle des Ferrosulfats Zucker).

Auf die Einwendungen Jungclaussen's hat Knobloch <sup>1)</sup> seine Methode nochmals eingehend erläutert und begründet und sich dabei bemüht, die Richtigkeit seiner Rechnungen und Beobachtungen zu beweisen.

Die Vorschläge Knoblochs wurden auch von Salzer <sup>2)</sup> einer Kritik unterzogen.

#### Chemische Apparate.

Eine sehr praktische *Neuerung an Messkolben* hat H. Biltz <sup>3)</sup> vorgeschlagen. Derselbe lässt die Kolben oberhalb der Marke mit einer Erweiterung versehen, um beim Durchschütteln des Kolbeninhaltes einen grösseren leeren Raum zur Verfügung zu haben, als dies bisher der Fall war. Die Kolben werden von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin C. in den Handel gebracht.

Zur Verhütung von Verbrennungen durch ätzende Flüssigkeiten hat E. W. Lucas eine *Sicherheitspipette* empfohlen. Dieselbe enthält in ihrem oberen Theile eine Einschnürung, auf welcher ein ovaler Glaskörper ruht. Etwas weiter oben findet sich eine zweite Einschnürung, welche genau so bemessen ist, dass der Glaskörper, wenn er durch etwa aufsteigende Flüssigkeit hineinschwimmen sollte, gewissermaassen als Glasstöpsel fest in den Trichter hineinpasst und ein weiteres Vordringen der Flüssigkeit verhindert <sup>4)</sup>.

Eine *Schnellmesspipette* von E. L. Smith <sup>5)</sup> dient zum schnellen Abmessen von Reagentien, Nährlösungen u. s. w. und ist da von Vorthail, wo es auf peinlich genaue Abmessung nicht ankommt. Die grosse Vorrathsflasche trägt im doppelt durchbohrten Stopfen ein Wattefilter- und ein Heberrohr mit Schlauchstück und Quetschhahn, das in ein Probirrohr mittelst Stopfens eingesetzt ist. Durch die seitliche Wand des Probirrohrs ist ein Heberrohr derart eingelassen, dass eine bestimmte Zahl von Kubikcentimetern schnell abgelassen werden kann.

Die *Aräometerpipette* nach Ch. Pollak <sup>6)</sup> in Frankfurt a. M. (D. R.-P. 86243) wird sich besonders zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die sich an schwer zugänglichen Orten oder in Gefässen mit engem Halse befinden, sowie zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten in verschiedenen Schichten gut eignen.

Ein *neues Aräometer* hat sich L. Schröder in Hagen i. W. patentiren lassen (D. R.-P. 84323). Um die Empfindlichkeit des Apparates zu erhöhen, ohne den Querschnitt der Spindel ver-

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 95.

2) ebenda 1896, 872.

3) Ber. d. D. chem. Ges. 1896, 2082; Pharm. Ztg. 1896, 764 (Abbildg.).

4) Pharm. Ztg. 1896, 614 (Abbildg.).

5) Chem. Centralbl. 1896, II. 955; Pharm. Ztg. 1896, 881 (Abbildg.).

6) Pharm. Ztg. 1896, 412 (Abbildg.).

ringern zu müssen, ist die letztere oben und unten mit Oeffnungen versehen, so dass die Flüssigkeit in das Innere der röhrenförmigen Spindel eindringen kann.

Ein *neues Aräometer* hat N. Vandevyver<sup>1)</sup> construiert. Die Vortheile des Apparates, welcher von H. Geissler's Nachf. Franz Müller in Bonn geliefert wird, vor anderen Aräometern bestehen darin, dass man nur wenig Flüssigkeit zur Untersuchung braucht, dass auch sehr dickflüssige Stoffe leicht geprüft werden können, dass man eine bestimmte Temperatur leicht einhalten kann und dass etwaige Temperaturschwankungen nur geringe Differenzen hervorrufen. Auch als Urometer lässt sich das Instrument verwenden.

*Zum Schliessen der Büretten* verwendet H. Král<sup>2)</sup> gestielte Glasknöpfe.

Eine *Ablesevorrichtung für Büretten*, welche den Gebrauch von Schwimmern oder das Anheften von weissen Karten an den Büretten unnöthig macht, hat G. Kottmayer<sup>3)</sup> angegeben. Der kleine Apparat besteht aus einem elastischen Messingblechstreifen, welcher nach der Stärke der Bürette gebogen wird und nach Belieben an derselben auf- und abgeschoben werden kann.

An den von der Firma C. Maetzsckke u. Co.<sup>4)</sup> in Berlin, Kommandantenstr., hergestellten *luftdichten Glashähnen* (Lufthähnen und Bürettenhähnen) befindet sich dicht über bzw. unter der Hahnbohrung eine Rinne in dem Küken, welche durch eine Höhlung im Stopfen mit Quecksilber oder Glycerin gefüllt werden kann, wodurch ein vollständig luftdichter Verschluss erzielt wird. Ausserdem wird durch eine solche Dichtung das Zwischentreten der Flüssigkeit zwischen Küken und Stöpsel verhindert, was bei Salzlösungen bekanntlich ein sehr unangenehmes Festsitzen des letzteren herbeiführen kann. Das Einfetten der Stöpsel mit Oel oder einem anderen Schmiermittel wird durch die bewährte Construction überflüssig. Derartige Hähne sind zum Verschluss grösserer Gefässe von Normallösungen u. dergl. sehr geeignet.

*Probirgläser mit Ausbuchtung* wurden in der D. Aerzte-Ztg. empfohlen. Dieselben zeigen in ihrer unteren Hälfte bauchige Erweiterung, bis zu welcher die zu kochende Flüssigkeit nur eingefüllt werden darf. Beim Kochen derselben wird das Ueberlaufen verhindert. Die Gläser die übrigens nichts Neues darstellen und sich wenig bewähren werden, kosten pro Dutzend 3 Mk., ein für Reagensgläser sehr hoher Preis.

Die von der Firma Carl Schleicher u. Schüll in Düren gefertigten *Diffusions-Hülsen* übertreffen nach deren Mittheilung das Pergamentpapier, sei es in Form von Schläuchen oder in Verbindung mit Glascylindern, bei Weitem. Sie bilden bei denkbar kleinstem Volumen die grösstmögliche Dialysirfläche, ermöglichen

1) Pharm. Ztg. 1896, 236 (Abbildg.).

2) Pharm. Centralh. 1896,

105.

3) Pharm. Post 1896, No. 1; Pharm. Ztg. 1896, 97 (Abbildg.).

4) Pharm. Ztg. 1896, 236 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1896, 160 (Abbildg.).

ein Arbeiten mit kleinstem Aussengefäss und sind bei grösster Reinheit durchaus zuverlässig. Dieselben werden in den Maassen  $100 \times 16$  mm und  $100 \times 40$  mm hergestellt <sup>1)</sup>.

In derselben Art, wie die Hülzen für Soxhlet'sche Extractionsapparate, fertigt die genannte Firma auch *Becher für Nutschenfilter* von 95 mm Durchmesser und 30 mm Höhe.

Weiter ist hier aus einer Ankündigung die Mittheilung anzuschliessen, dass Apotheker Lüer in Wülfel *Kieselguhr-Papier* (D. R.-P. 90497) zum klaren Filtriren von Wässern, Tincturen, Lösungen, Spirituosen, Wein empfiehlt und in den Handel bringt.

Bekanntlich giebt es keine Glastrichter, die so regelrecht geformt sind, dass einfache geknickte Filter genau in dieselben passen. Beim Absaugen mittels der Luftpumpe bilden sich in Folge dessen stets Luftkanäle zwischen Trichter und Filter, welche das rasche Filtriren und Auswaschen des Trichterinhaltes vereiteln. Diesem Uebelstande wird durch eine neue von Carl Schleicher u. Schüll in Düren in den Handel gebrachte Filterform, sogenannte „*Offene Filter*“ aus gehärtetem Papier abgeholfen <sup>2)</sup>.

Einen neuen *Apparat zum schnellen Filtriren von Niederschlägen* hat G. Berte <sup>3)</sup> construirt.

Ein sehr einfaches und bequem zu handhabendes *Filtrirgestell* wird von Apotheker Fr. Leipold <sup>4)</sup>, Magdeburg in den Handel gebracht und ist gesetzlich geschützt. Es gestattet die Verwendung von Gefässen der verschiedensten Grössen, schützt das Filter mit seinem Inhalte vor Verunreinigungen und vor dem so gefährlichen Umkippen.

Ein für analytische Zwecke von Rob. Muencke-Berlin NW. in den Handel gebrachter *Analysentrichter* ist so construirt, dass in Folge einer nach der Spitze zu angebrachten Erweiterung der untere Theil des Filters frei hängt, wodurch die Filtration erleichtert und beschleunigt wird <sup>5)</sup>.

Ausserordentlich einfach, aber durchaus zweckmässig und auch genügend haltbar sind die von Th. Omeis <sup>6)</sup> construirten *Filtrirgestelle*. Dieselben werden aus nickelplattirtem Eisendraht, welcher 0,5—0,6 cm stark sein muss, hergestellt, oder bestehen, wenn sie verschiebbar sein sollen, aus dem eigentlichen Filterhalter, welcher in einer Röhre aus vernickeltem Messing auf und ab bewegt werden kann.

Zum *Filtriren und Trocknen luftempfindlicher Substanzen*, besonders solcher, welche durch CO<sub>2</sub> bei Gegenwart von Wasser verändert werden, bedient sich M. Passily <sup>7)</sup> einer besonderen Vorrichtung. Der ganze Apparat stellt einen fest geschlossenen Doppeltrichter vor.

1) Pharm. Centralh. 1896, 871.

2) ebenda 1896, 211 (Abbildg.).

3) Chem. Ztg. 1896, Rep. 23; Pharm. Ztg. 1896 (Abbildg.).

4) Pharm. Ztg. 1896, 618 (Abbildg.).

5) ebenda 828 (Abbildg.).

6) Chem. Ztg. 1896, No. 80; Pharm. Ztg. 1896, 764 (Abbildg.).

7) Chem. Ztg. 1896, Rep. 10.

Einen sehr einfachen *Kühlapparat für Abfluss und Rückfluss* hat C. H. Southwell<sup>1)</sup> beschrieben.

Von gewissem Interesse für die Apparatenkunde ist der von A. Kahlbaum<sup>2)</sup> geführte Nachweis, dass die allbekannte Kühlvorrichtung, der *Liebig'sche Kühler*, nicht von Justus von Liebig, sondern von dem Greifswalder Professor Christian Ehrenfried Weigel erfunden und 1771 beschrieben wurde. Dem zuerst aus Blech gefertigten Kühler folgte im Jahre 1773 ein solcher aus Glas.

Ein *neuer Kühler* von Walter<sup>3)</sup> (von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in München zu beziehen) soll vornehmlich bei Arbeiten Anwendung finden, welche ein häufiges Umschütteln des Kochkolbens nothwendig machen. Er vereinigt grosse Handlichkeit mit guter Kühlwirkung und ist sowohl in Metall als auch in Glas leicht herstellbar auch für Soxhlet-Apparate benutzbar.

Ein *Rückflussdestillator* nach Fresenius-Offenbach (D. R. G.-M.) wird durch Dr. Peters u. Rost in Berlin in den Handel gebracht<sup>4)</sup>.

Ein sehr einfacher *Kühlapparat für kleine Mengen* von Eberhard<sup>5)</sup> besteht aus einem kleinen Glaskühler, in welchen gewogene Reagensgläser mittels Gummidichtung eingepasst werden. In diese Reagensgläser werden dann die zu kühlenden Flüssigkeiten (besonders bei fractionirten Destillationen) eingeleitet, wodurch die Verdampfung derselben verhindert wird.

Einen *Kühler für Destillationen aus dem Reagensglase* hat C. J. Brooks<sup>6)</sup> angegeben.

Für Grosslaboratorien und technische Untersuchungsanstalten bietet der veranschaulichte *Schmelz-, Destillations- und Sublimations-Apparat* nach Paul<sup>7)</sup> Interesse. In den Handel gebracht wird die praktische Neuierung von der Sanitäts-Porcellanmanufactur in Charlottenburg (W. Haldenwanger).

Ein *Dampfbad mit grosser Trockenfläche*, welches sich besonders zum Trocknen granulirter Brausemischungen und aller anderen Präparaten eignen dürfte, welche schnell bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet werden sollen, wurde im Pharm. Journ. von G. Lunau beschrieben. Die Einrichtung bietet den grossen Vortheil, dass man mit einer verhältnissmässig kleinen Heizvorrichtung und mit wenig Wasser eine beliebig grosse Fläche heizen kann und dass das Trockengut auf keinen Fall mit etwa entweichendem Wasserdampf in Berührung kommt, wie dies beim Trocknen auf gewöhnlichen Dampfbädern oft vorkommt. Beide Theile des Apparates bestehen aus Metall und lassen sich leicht von jedem Handwerker herstellen<sup>8)</sup>.

1) Chem. and Drugg. 1896, No. 853; Pharm. Ztg. 1896, 614 (Abbildg.).

2) Ber. d. D. chem. Ges.

3) Pharm. Ztg. 1896, 534 (Abbildg.).

4) ebenda 1896, No. 91 (Abbildg.).

5) Chem. Ztg. 1896, No. 5; Pharm. Ztg. 1897, 97 (Abbildg.).

6) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 4. 5; Pharm. Ztg. 1896, 828 (Abbildg.).

7) Pharm. Ztg. 1896, 320 (Abbildg.); Apoth. Ztg. 1896 (Abbildg.).

8) Pharm. Ztg. 1896, 319 (Abbildg.).

Die Beschreibung eines recht praktischen *Wasserbadständers* findet sich im *Pharmaceut. Journal*. Das Wasserbad lässt sich in einer Führung an einem Bügel, welcher innerhalb gewisser Zwischenräume mit Einschnitten versehen ist, auf und ab bewegen, wodurch die Anwendung beliebig hoher Brenner ermöglicht und die der oft recht unsicheren Dreifüsse vermieden wird <sup>1)</sup>).

Zur *Herstellung eines constanten Niveaus* in grösseren Kesseln u. s. w. wurde von A. Matrot <sup>2)</sup> eine Vorrichtung empfohlen.

Ein *Apparat zur Erzielung niedriger Temperaturen* wurde im *Amer. Journ. of Pharm.* (1896, Dec.) beschrieben. Die bei niedriger Temperatur zu beobachtende Masse wird in ein mit Thermometer versehenes Reagensglas in einen zum dritten Theil mit Aether gefüllten Kolben bis grade über die Oberfläche des Aethers eingesenkt. Dann saugt man mittels einer Wasserstrahl- luftpumpe Luft durch den Aether und erhält diesen in beständiger Bewegung. Durch die auf solche Weise beschleunigte Verdampfung des Aethers wird das Reagensglas mit seinem Inhalte bis auf  $-4$  bis  $-5^{\circ}$  C. abgekühlt. Den verdampfenden Aether verdichtet man in einem Rückflusskühler, der zur Aufnahme etwa noch weiter übergelender Aetherdämpfe noch mit einem geräumigen Kolben verbunden ist <sup>3)</sup>).

Für die analytische Chemie dürfte der von O. Förster <sup>4)</sup> vorgeschlagene *verbesserte Kjeldahl'sche Waschapparat* von Bedeutung sein.

Eine *neue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten* hat Zaloziecki <sup>5)</sup> beschrieben. Dieselbe beruht in der Anwendung der hydrostatischen Erscheinungen der flüssigen Medien. Bekanntlich gestalten sich die Niveaus zweier mit einander communicirender verschiedener Flüssigkeiten im Verhältnisse ihrer specifischen Gewichte; man kann daher auf der Differenz der Höhe der Flüssigkeitssäule, welche unter bestimmten Bedingungen zu Stande kommt, das Princip einer Bestimmungsmethode des specifischen Gewichtes aufbauen. Zur praktischen Anwendung können selbstverständlich nur solche flüssige Körper kommen, welche sich nicht mischen, d. i. in einander unlöslich sind. Da man jedoch für jede Flüssigkeit eine andere nicht mischbare auffinden kann, lässt sich diese Methode im Allgemeinen für alle flüssigen Körper anwenden. Gleichzeitig hat Zaloziecki einen Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nach seiner Methode beschrieben.

Eine *neue Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes* hat van Ledden-Hulsebosch <sup>6)</sup> im Verlauf einer gerichtlichen Analyse, wobei es sich um den Nachweis so kleiner Mengen von

1) *Pharm. Ztg.* 1896, 319 (Abbildg.).

2) ebenda 1896, 534 (Ab-

bildg.). 3) ebenda 1896, 881 (Abbildg.).

4) *Chem. Ztg.* 1896, No. 39; *Pharm. Ztg.* 1896, 413 (Abbildg.).

5) *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1896, 552; *Pharm. Ztg.* 1896, 781 (Abbildg.).

6) *Pharm. Weekbl.* 1896, 49; *Pharm. Centralh.* 1896, 231.



Stearin oder ähnlichem Kerzenstoff auf Kleidungsstücken handelte, dass an eine Schmelzpunktbestimmung mittels Kapillarrohres nicht zu denken war, zur Anwendung gebracht. Er legte kleine Stückchen des mit dem Fette getränkten Stoffes in ein kleines Aluminiumschälchen und liess letzteres in einem weiten Becherglas auf Wasser schwimmen. Ganz in der Nähe des Schälchens wurde ein Thermometer so angebracht, dass dasselbe nur die Temperatur der oberen Schichten des Wassers anzeigte, und dann das so beschickte Becherglas vorsichtig im Wasserbade erhitzt. Mittels einer grossen Handlupe wurde gleichzeitig das Untersuchungsmaterial und die Quecksilbersäule des Thermometers beobachtet, und es gelang auf diese Weise, sowohl den Schmelzpunkt als auch den Erstarrungspunkt des dem Stoffe anhaftenden Fettes innerhalb eines Grades genau zu bestimmen.

Einen *neuen Dichtigkeitsmesser für Flüssigkeiten*, der auf dem Gesetz beruht, dass die Höhe der Flüssigkeiten in communicirenden Röhren umgekehrt proportional ist dem specifischen Gewicht der Flüssigkeiten, beschrieb M. Lefebvre <sup>1)</sup>.

Ein *Normalsiederrohr* von Kahlbaum <sup>2)</sup> besitzt den Vortheil, dass die Thermometerkugel nicht von dem die Dämpfe zuführenden, sondern von dem zum Kühler führenden Rohre umschlossen ist, wodurch ein Bespritzen derselben mit der siedenden Flüssigkeit ausgeschlossen wird. Ein anderer Vortheil der Construction besteht darin, dass die am Kork condensirte Flüssigkeit in den Kolben zurückfliesst und nicht in die Vorlage gelangt.

Die neuerdings von Wilh. Uebe in Zerbst hergestellten *chemischen Thermometer mit blau belegter Kapillarröhre* erweisen sich beim Gebrauch im Laboratorium als recht praktisch und dürften bald darin vielfache Verwendung finden. Die blaue Emailleschicht bezw. der blaue Hintergrund des neuen Thermometers, auf welchem sich der Quecksilberfaden sehr deutlich abhebt, gestattet ein sehr gutes und genaues Ablesen. Die Eintheilung zeigte sich beim Vergleich mit einem Normalthermometer genügend genau, doch ist zu empfehlen, die Theilung der Thermometer über dem höchsten Wärmegrad, für welche sie bestimmt sind, noch um 5—10° weiter zu führen. Am oberen Ende des neuen Thermometers ist die Kapillare zu einem kleinen Hohlraume erweitert, um bei einem event. Ueberhitzen ein Zerspringen desselben zu verhüten <sup>3)</sup>.

*Wiborgh's Thermophon zur Bestimmung hoher Temperaturen* wie auch dazu gehörige Secundenzähler liefert die Firma Dr. H. Geissler Nachf. in Bonn a. Rh. <sup>4)</sup>.

Ein von Peters u. Rost <sup>5)</sup> in Berlin angegebener *Schüttelapparat* soll hauptsächlich für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen dienen, kann aber natürlich auch

1) Annal. de Pharm. 1896, 286, 375; Apoth. Ztg. 1896, 626.

2) Pharm. Centrbl. 1896, 167 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1896, No. 14 (Abbildg.).

3) Pharm. Ztg. 1896, 881.

4) ebenda 1896, 747.

5) ebenda 1896, No. 91 (Abbildg.).

für jede andere Durchschüttelung mit Vortheil verwendet werden. Maassgebend für seine Construction war das Bestreben, die grösste Raumersparniss bei möglichst geringem Kraftverbrauch zu erzielen.

Einen *gläsernen Hahn zur Verbindung von Gummischläuchen* für ärztlichen Gebrauch bringen von Poncet's Glashüttenwerke in Berlin in den Handel. Der Kükens des Hahnes wird durch einen Gummiring gehalten und dadurch am Herausfallen gehindert; doch kann man den Kükens trotzdem leicht entfernen, um ihn zu reinigen<sup>1)</sup>.

Ein neuer von M. Kaehler u. Martini-Berlin in den Handel gebrachter *Exsiccator* ist so eingerichtet, dass das Trocknungsmittel sich in einem abnehmbaren, ringförmigen Einsatz oberhalb der zu trocknenden Substanz befindet, während der Tiegel auf eine Platte aus porösem Thon gestellt wird.

Dieselbe Firma bringt auch ein abgebildetes *Becherglas nach Art der Erlenmeyer'schen Kolben* in den Handel und ausserdem als Neuheit einen *Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung*, welcher lediglich den Zweck hat, dem Apotheker oder Chemiker jederzeit die Möglichkeit einer Schmelzpunktsbestimmung zu gewähren, ohne dass der Betreffende sich erst sämtliche dazu nothwendigen Geräthschaften herzusuchen und zusammensetzen muss.

Ein *neuer Exsiccatoraufsatz* von O. Reitmair und H. Jordan<sup>2)</sup> soll die Nachtheile der bisher gebräuchlichen Vorrichtungen nicht besitzen.

Als *Füllung für Exsiccatoren* verwendet H. Král<sup>3)</sup> ein Gemisch von calcinirtem Chlorcalcium und frisch gebranntem Kalk, welches sich länger wirksam erhält, als Chlorcalcium allein. An Stelle der Schwefelsäure benutzte er mit Vortheil geschmolzenes Kaliumbisulfat, das man durch Umschmelzen leicht regeneriren kann.

Ein *neuer Gasentwicklungsapparat* nach R. Barge<sup>4)</sup> soll volle Ausnutzung der Säure und des zu zersetzenden Materials ermöglichen und während der Gasentwicklung die Auswechslung der verbrauchten durch frische Säure gestatten. Ausserdem zeigt er den Vortheil, dass er keine Gummiverbindungen besitzt, leicht transportabel, wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen ist. Der neue, gesetzlich geschützte Gasentwicklungsapparat wird von der Fabrik chemischer Apparate, Max Kaehler u. Martini, Berlin W., in einer Grösse von 1 $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt hergestellt. — Anschliessend hieran sei noch erwähnt, dass man nach R. Barge's Vorschlag durch eine geringe Aenderung jeden Kipp'schen Apparat in einen vortheilhaft arbeitenden Gasentwicklungsapparat verwandeln kann.

1) Pharm. Centralh. 1896, 14.      2) Pharm. Ztg. 1896, 319 (Abbildg.).

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 20; Pharm. Ztg. 1896, 764 (Abbildg.).

4) Pharm. Centralh. 1896, 105.

5) Chem. Ztg. 1896, No. 95; Pharm. Ztg. 1896, 628 (Abbildg.).

Ein *neuer Gasentwicklungsapparat* nach Fr. Voeller<sup>1)</sup> ist durch die Firma Max Kaehler u. Martini in Berlin in den Handel gebracht und nach manchen Richtungen hin verbessert worden.

Eine *Handcentrifuge* für bacteriologische und chemische Arbeiten hat Cori<sup>2)</sup> beschrieben. Zu beziehen ist dieselbe von Josef Kettner, Mechaniker an der deutschen Technischen Hochschule in Prag.

Mit der *Universalhandklemme* nach Austen und Horton<sup>3)</sup> kann man, ohne zu ermüden, kleinere und grössere Gegenstände sicher festhalten.

Der von Dierbach construirte *verstellbare Bunsenbrenner*, welcher von der Firma Max Kaehler u. Martini in Berlin in den Handel gebracht wird, besitzt wie alle anderen einen feststehenden Fuss, doch ist zufolge sehr sinnreich erdachter Anordnungen die Brenneröhre nach allen Seiten hin beweglich, sodass die Flamme nach allen Richtungen gelenkt werden kann, ohne dass der Brenner seinen Standpunct verändert. Man kann ausserdem die Brenneröhre beliebig verkürzen, wodurch die Höhe des Brenners nach Bedarf eingestellt werden kann<sup>4)</sup>.

Ein von L. Schmelck<sup>5)</sup> empfohlenes *Thondreieck* unterscheidet sich von der sonst üblichen Construction dadurch, dass die Dreiecksröhren nur bis zu einem gewissen Punkte nach dem Centrum gerichtet sind, wodurch die sonst oft störende Wärmeabsorption durch die Thonröhren auf das Mindestmaass beschränkt wird. Man kann natürlich die die Thonstücke tragenden Drähte auch verschiebbar machen, damit jedes Dreieck zu möglichst vielen Tiegeln von verschiedenem Umfang passt.

Für die Darstellung chemischer Präparate hat V. Markovnikoff<sup>6)</sup> zur Beschleunigung der chemischen Reactionen einen *Mischapparat* construiert.

*Neuerungen an Analysenwaagen*<sup>7)</sup>. Es handelte sich dabei um einen neuen Gewichtsauflieger und optische Einrichtungen zum Ablesen der Gewichte.

Eine *neue Waage*, welche zur Bestimmung des absoluten und des specifischen Gewichtes und gleichzeitig auch für nicht allzu empfindliche wissenschaftliche Arbeiten angewendet werden kann, wird von der Firma Daniel Groz Söhne<sup>8)</sup> in Ebingen fabricirt. Sie zeigt eine Empfindlichkeit von 1 mgr bei einer Tragkraft von 50 gr, ist mit einem Aluminiumbalken mit Arretirung und mit Messingschalen versehen, deren jede einen besonderen Griff zum Abheben trägt und bietet den Vortheil, dass man zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nur auf der einen Seite den Senk-

1) Chem. Ztg. 1896, No. 31; Pharm. Ztg. 1896 (Abbildg.).

2) Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. 1896, Heft 3; Pharm. Ztg. 1896, 176 (Abbildg.).

3) Chem. News 72, 287; Pharm. Ztg. 1896, 176 (Abbildg.).

4) Pharm. Ztg. 1896, 236 (Abbildg.).

5) Chem. Ztg. 1896, No. 41; Pharm. Ztg. 1896, 413 (Abbildg.).

6) Annal. d. Chem. 1895, Dec.; Pharm. Ztg. 1896, 97 (Abbildg.).

7) Pharm. Ztg. 1896, 97.

8) ebenda 1896, 613 (Abbildg.).

körper und auf der anderen die Gegengewichte an die Schalenkreuze anzuhängen braucht, ohne dass die Waage in ihrem Standorte irgendwie geändert werden muss. Alles Uebrige ergibt sich aus der Zeichnung.

*Feuerfeste Tiegel* stellt man nach einer von Debois<sup>1)</sup> gemachten Entdeckung aus einem Gemisch von Kieselsäure und Schwerspath her. So hergestellte Gegenstände sollen nach dem Brennen selbst im elektrischen Schmelzofen völlig unverändert bleiben. Die Herstellung der Masse geschieht ebenso wie bei der Porcellanfabrikation.

Eine *Magnesium-Blitz-Repetirlampe Sedinia* (D. R. G. M. 36499). Der Fabrikant der Lampe A. Holz Nachf. Apotheker V. Visbeck in Stettin garantirt für die Gefährlosigkeit und Sicherheit der Lampe. Besonders das sonst häufig bei Benzinlampen vorkommende Zurückschlagen der Flamme ist ausgeschlossen, da das Aussprührohr an dem im Cylinder A befindlichen Theil mit einem Sicherheitsieb abgeschlossen ist<sup>2)</sup>.

Auch sei eines kleinen Apparates gedacht, welcher nach Angabe des Fabrikanten für alle Institute, welche officiell siegeln, sowie für chemische Laboratorien *zum Glasblasen und -biegen*, auch als *Ersatz des Löthrohres* der Chemiker und zum Löthen kleiner Gegenstände wertvoll ist<sup>3)</sup>.

#### Pharmaceutische Apparate.

Eine Fülle neuer *chemischer* und namentlich *pharmaceutischer Apparate* bot die Deutsche Pharmaceutische Ausstellung in Dresden v. 18. bis 22. Aug. 1896. Auf die Beschreibung derselben kann hier nicht näher eingegangen werden und muss auf den ausführlichen Bericht über die Ausstellung verwiesen werden<sup>4)</sup>.

Ebenso sei auf den Bericht über die Ausstellung gelegentlich der 68. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte vom 21. bis 26. Sept. 1896 in Frankfurt a. M. hingewiesen<sup>5)</sup>.

Ein von R. Stiehler<sup>6)</sup> in Cölln a. Elbe in den Handel gebrachter *Flaschenverschluss* dürfte sich zum Verschliessen von Gefässen, die ätzende, hygroskopische oder flüchtige Flüssigkeiten enthalten, gut eignen. Der patentamtlich geschützte Universalverschluss besteht aus einem massiven Stöpsel mit dem sich nach oben konisch verlängernden Sicherheitsmantel, beides aus feinstem Kautschuk hergestellt, und vereinigt in sich Stopfen und Tectur.

Ein *Aufbewahrungsgefäss für flüchtige Flüssigkeiten* hat A. Schneider<sup>7)</sup> construirt. In eine Rinne um den Stöpsel wird Wasser gegossen, dessen Verdunstung durch Ueberdecken der Kapsel, welche unten am Rande mit Vaseline bestrichen ist, ver-

1) durch Pharm. Centralh. 1896, 325.

(Abbildg.).  
577 bis 649.

3) ebenda 1896, 829 (Abbildg.).

5) ebenda 1896, 719.

2) Pharm. Ztg. 1896, 176

4) Pharm. Centralh.

6) Pharm. Ztg. 1896, 763

(Abbildg.). 7) Pharm. Centralh. 1896, 707 (Abbildg.).

hindert wird. Beim Gebrauch wird, indem man den Stöpsel festhält, das Wasser aus der Rinne ausgegossen und der letzte Rest mittels Auffangen mit Filtrirpapier entfernt. Die Glaskapsel ist mit flachem Boden versehen, so dass man sie umgekehrt auf den Tisch stellen kann, damit derselbe nicht mit Vaseline beschmutzt wird. Fabrikantin des Gefässes ist die Firma Bach u. Riedel in Berlin.

Ein *Aufbewahrungsgefäss für flüchtige Substanzen* haben auch Warmbrunn, Quilitz u. Co.-Berlin angefertigt. Der Hals der Flasche ist mit einer angeschmolzenen Glasschale versehen, die zur Aufnahme der als Verschluss dienenden Flüssigkeit (Glycerin oder eine andere zweckentsprechende Flüssigkeit) bestimmt ist. In der Schale steht die den Hals bedeckende Glaskappe. Der Hals ist mit Ausguss versehen und durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen. Bei dieser Construction ist es ausgeschlossen, dass sich die als Verschluss angewandte Flüssigkeit mit dem Flascheninhalt vermischt<sup>1)</sup>.

Ueber die Verwendung von Zink für Arzneibehälter etc.<sup>2)</sup>.

Einen *Verschluss für Gefässe zur Aufbewahrung steriler Säfte* u. s. w. hat sich die Act.-Ges. f. pharmaceut. Bedarfsartikel vorm. G. Wenderoth in Cassel gesetzlich schützen lassen. Die von Apotheker Hunrath angegebene Neuerung besteht darin, dass an Stelle der sonst gebräuchlichen Gummistopfen oder Gummikappen die Fläschchen mit konisch eingeschliffenen Glasstöpseln versehen werden, welche durch ein Kettchen am Halse der Flasche befestigt sind, um Verwechslungen zu vermeiden. Durch den nach dem Abkühlen der Flüssigkeiten verminderten Luftdruck werden diese sehr gut passenden Stöpsel festgesaugt und bedingen einen vollkommen sicheren Verschluss der Flaschen. Die genannte Firma bringt die Flaschen zu 50, 75, 100, 125, 200 und 250 g Inhalt in den Handel; die grösseren Flaschen dienen zugleich statt der bisherigen Soxhletflaschen als Milchflaschen<sup>3)</sup>.

Einen sehr einfachen *Verschluss für sterile Flüssigkeiten* hat van Hest<sup>4)</sup> beschrieben; derselbe besteht darin, dass man das betreffende Gefäss mit einem Kautschuk- oder Glasstopfen verschliesst, in welchen eine 15 Mal um den Stopfen gewundene Capillarröhre eingesetzt ist. Durch eine Metallhülse, welche auf den Flaschen- oder Kolbenhals aufgeschraubt werden kann, wird das Glasröhrchen vor dem Zerbrechen geschützt. Eine solche Capillarröhre lässt die Mikroorganismen der Luft höchstens bis zur 10. Windung durch.

Praktische *Sterilisirflaschen für Säfte, Milch etc.* hat die Actiengesellschaft für pharmaceutische Bedarfsartikel vorm. Georg Wenderoth<sup>5)</sup> in Cassel in den Handel gebracht.

Zur Aufbewahrung aller dickflüssigen und schmierigen Sub-

1) Pharm. Ztg. 1896, 827 (Abbildg.).

2) Südd. Apothek. Ztg.

1896, 618.

3) Pharm. Ztg. 1896, 583.

4) Rep. de Pharm. 1896, 5;

Pharmac. Ztg. 1896, 412.

5) Pharm. Centralh. 1896, 585 (Abbildg.).

stanzen und zu deren bequemer und sauberer Abgabe dient der von J. Mulfinger<sup>1)</sup> empfohlene *Terpentintopf*. Derselbe wird in verschiedener Ausstattung von der Firma Actiengesellschaft für pharm. Bedarfsartikel vorm. G. Wenderoth in Cassel in den Handel gebracht.

Zur Aufbewahrung empfindlicher Verbandstoffe, besonders solcher, welche nach Maass verkauft werden (Tricotbinden u. s. w.), wurde im Pharm. Journ. ein *Verbandstoffkasten* empfohlen. Die einzelnen Fächer desselben laufen in luftdichten Führungen und haben zur nothwendigen Luftcirculation je ein mit sterilisirter Watte versehenes doppeltes Sieb an der Vorderseite, welches als Luftfilter wirkt und, sobald sich eine gewisse Menge Staub darin angesammelt hat, ausgewechselt werden kann<sup>2)</sup>.

*Neuer Verschluss für Säuretransportgefässe* (Stopfen aus säurefestem Material mit eingefügtem beiderseits offenen Glasröhrchen nach Stadler<sup>3)</sup>).

Ein *Salbenschmelzapparat* von C. Alpers<sup>4)</sup> wurde im Merckschen Market Report beschrieben. Ein mit Ausflusshahn und Deckel versehener Blechbehälter ist in einem grösseren Metallgefässe durch Eisenbänder so angebracht, dass er frei in letzterem schwebt. Das grössere Gefäss wird mit Wasser gefüllt und so weit erhitzt, bis der Inhalt des Einsatzgefässes gleichmässig geschmolzen ist, so dass man denselben durch den Hahn in Blechdosen, Zinntuben, Porcellankruken u. s. w. leicht abfüllen kann.

Ein *Abfüllapparat für Säureballons* von M. Eichtershheimer<sup>5)</sup> besteht aus einem gegen Säuren wie Laugen widerstandsfähigen Weichgummihals, an welchem das aus Hartgummi gefertigte eigentliche Ausgussrohr angepasst ist. An letzterem ist nun innen eine Röhre befestigt, welche durch einen seitlichen Austritt und durch ihre nach oben zu passend gebogene Form die Verbindung des im Ballon abgesperrten Luftraumes mit der äusseren Luft während des Ausgiessens des Ballons aufrecht erhält, wodurch eine völlig ruhige Entleerung gewährleistet wird. Beim Gebrauch wird die gebogene Röhre in den Ballon eingeführt und sodann der Apparat mittels der Weichgummikappe auf den Ballonhals gestülpt.

*Gift- und Sicherheitsheber* hat A. Gawalowski<sup>6)</sup> construiert. Der Stechheber besitzt die Form des bekannten Weinhebers, nur dass in der Bäuung ein verkehrt eingesetztes U-Rohr eingeschmolzen ist, und die Saugung durch Kautschuk-Druckballon, statt der Lunge, bewirkt wird. Der Schenkelheber beruht auf ähnlichem Princip; durch Zusammendrücken eines Kautschukballons wird in den beiden Schenkeln, — nachdem der Saugschenkel vorher in die Probenflüssigkeit genügend eingesenkt und

1) Pharm. Centralh. 1896, No. 27 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1896, 296 (Abbildg.). 3) Ebenda 1896, No. 55 (Abbildg.). 4) Ebenda 1896, 319. 5) Pharm. Centralh. 1896, 60 (Abbildg.). 6) Apoth. Ztg. 1896, No. 86, 820 (Abbildg.).

der Hahn gleichzeitig abgeschlossen worden ist, — Luftleere erzielt und die aufsteigende Flüssigkeit durch den Hahn abgelassen.

Einen *Apparat zum Abmessen übelriechender oder flüchtiger Flüssigkeiten* hat F. Skinner vorgeschlagen (D. Ztschr. f. Instrumentenkunde). Er benutzt eine Pipette, welche oben in zwei Schenkel ausläuft, die beide mit Hähnen versehen sind. Der eine Schenkel ist mit einer Saugvorrichtung verbunden, welche die Flüssigkeit in die Pipette saugt, während der andere Schenkel beim Öffnen des Hahnes ein Ablassen der Flüssigkeit ermöglicht. Es werden durch Anwendung dieses Apparates die beim Abmessen der fraglichen Flüssigkeiten mittels der sonst gebräuchlichen Pipetten oft auftretenden Gesundheitsstörungen und Verluste vermieden.

Neuerdings bringt die Firma E. Siegemund in Hirschberg i. Schl. unter dem Namen „*elastische Oval-Falz kapseln*“ nach Angaben von Apotheker Haselbach in Habelschwerdt Pulverkapseln in den Handel, welche nur an der Stelle scharf geknickt sind, wo das Papier zu einem schmalen Streifen zweimal umeinander gebogen ist, während die sonst ebenfalls scharf geknickte gegenüber liegende Kante gar nicht geknickt wird und in Folge dessen nur gerundet ist. Die Abbildung zeigt deutlich das Aussehen solcher Kapseln, welche natürlich nur lose verpackt in Kästchen versendet und aufbewahrt werden können. Das Einfüllen der Pulver, sowie das Schliessen der Kapseln gehen leicht von Statten <sup>1)</sup>.

Verbesserte *Pulverkapseln*, welche sich leicht durch seitlichen Druck öffnen lassen, wodurch das so oft gerügte Aufblasen derselben oder der Gebrauch eines Spatels zum Öffnen überflüssig wird, bringt die Firma Georg Bruck in Berlin in den Handel.

Apotheker Söhnlein in Sonneberg i. Th. hat sich eine *Pulverkapsel* gesetzlich schützen lassen, die nach seinen Angaben seitlich eine harmonikaähnliche Falte zeigt, deren einer Theil wenig über den anderen hinwegreicht, so dass durch schwaches Vorbeistreichen mit dem Finger an der hervorstehenden Faltenleiste leicht ein Öffnen der Kapseln ohne Hineinblasen erzielt werden kann <sup>2)</sup>.

*Schachteln mit Innendeckel* bringt die Firma Becker u. Marxhausen <sup>3)</sup> in Cassel in den Handel. Der Innendeckel besteht aus einer runden Pappscheibe, durch welche ein Bändchen gezogen ist, dessen Enden, wenn die Schachtel geschlossen ist, vorragen und beim Öffnen des äusseren Deckels festzuhalten sind.

*Braun's Insectenstift* <sup>4)</sup> hat die Form eines Schreibstiftes.

Ein *Insectenpulver-Spritzbeutel* <sup>5)</sup> der Firma Otto Rauchfuss in Straubing besteht aus einem spitz zulaufenden Beutel, in welchen ein Gummiball eingelegt ist. Nach Abschneiden der Spitze genügt

1) Pharm. Centralh. 1896, 710.

3) Pharm. Centralh. 1896, 854.

5) Ebenda.

2) Pharm. Ztg. 1896, 687.

4) Apoth. Ztg. 1896, 168.

ein leichtes Drücken, um das in dem Beutel befindliche Pulver nach jeder Richtung hin zu zerstäuben.

Einen *neuen Spiritus-Kocher*<sup>1)</sup> hat sich die Firma B. Blanckmeister, Wespennest, Nürnberg, schützen lassen (D. R. G. M. No. 39935).

Einen neuen *Dampfkoch- und Abdampfkessel* (D. R. G. M. No. 45 154) hat der Fabrikant W. Schwarzenau<sup>2)</sup> in Berlin SO. construiert. Die von ähnlichen Apparaten abweichenden Eigenschaften des Kessels bestehen darin, dass derselbe in der Hauptsache als Abdampfkessel zu verwenden ist, dabei aber so construiert wurde, dass der innere Kessel als Dampfkochkessel zu beliebigen Kochzwecken, speciell zum Einkochen dickflüssiger Substanzen, benutzt werden kann. Der Dampfkoch- und Abdampfkessel ist doppeltwandig für Dampfheizung construiert, mit leicht regulirbaren Dampfventilen, sowie einem entsprechenden Ablasshahn versehen und lässt sich an jedem Dampfapparat, welcher mit gespannten Dämpfen arbeitet, anschliessen.

Einen *Laboratorium-Dampfgasapparat combinirt mit Gasheizkamin* hat die Firma Gustav Christ<sup>3)</sup>, Berlin, Fürstenstr. 17, in den Handel gebracht.

Einen neuen *Dampfapparat mit Gegenstromkühler* hat die Firma Gg. Ib. Mürrle in Pforzheim construiert. Derselbe ist für Gasheizung eingerichtet, besitzt einen Kessel mit Destillirblase, an Stelle deren man auch Abdampfschaalen einhängen kann, und einen Gegenstromkühler. Der Apparat kann an den Fussboden festgeschraubt oder auch dessen Standort beliebig geändert werden<sup>4)</sup>.

Als einfachen, billigen und ausgezeichnet wirkenden *Kalt-trockenschrank* empfiehlt Th. S. Wiegand<sup>5)</sup> eine aus gutem trockenen Holze sorgfältig und dicht gearbeitete Kiste, deren Risse und Ecken mit Kitt verklebt worden sind und die ausserdem innen mit gutem Papier ausgekleidet wurde. Der in Gelenken bewegbare Deckel der Kiste muss natürlich sehr gut schliessen und ebenso gedichtet sein, wie die übrigen Theile der Kiste, die in ihrem Innern natürlich mit Leisten zur Aufnahme der Horden versehen sein muss. Nach dem Beschicken des einfachen Apparates mit dem Trockengut setzt man unter die Horden eine Schaaale mit Aetzkalk, verschliesst den Schrank sorgfältig durch Aufschrauben des Deckels und erhält dann nach wenigen Tagen gut getrocknete, in ihrem Aeussern völlig unveränderte Drogen oder Chemikalien.

Für pharmaceutische Arbeiten sowohl als auch zu wissenschaftlichen Zwecken ist ein von H. La Wall<sup>6)</sup> empfohlener *Rührstab mit Thermometer* geeignet. Die sehr einfache aber sinnreiche Vorrichtung besteht aus einem hohlen, unten etwas ge-

1) Apoth. Ztg. 1896, 241 (Abbildg.).

2) Pharm. Ztg. 1896, 534.

3) Ebenda 1896, 176 (Abbildg.).

4) Pharm. Centralh. 1896, 79.

5) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 12.

6) Ebenda 1896, 5.



bogenen und zugeschmolzenen Glasstabe, welchen man bis etwa  $\frac{3}{4}$  seiner Länge mit einer leicht schmelzbaren Masse füllt und dann auch am oberen Ende bis auf eine kleine Oeffnung zur Regulirung des Luftdruckes zuschmilzt. Als Füllung kann man, je nach der gewünschten Temperaturgrenze, z. B. Mischungen von Wachs, Paraffin, Oel, Fett, Vaseline u. s. w. anwenden.

Eine beachtenswerthe Mittheilung über *verzinnte Laboratoriumsgefäße* im Allgemeinen hat Barbi<sup>1)</sup> veröffentlicht. Danach lässt die Qualität der verzinnnten kupfernen Laboratoriumsapparate oftmals viel zu wünschen übrig. Die Verzinnung ist oft so dünn, dass sie nach kurzer Zeit durch die unumgänglich nöthigen Rührwerkzeuge abgenutzt wird, und wird sehr oft auch gefährlich durch ihren Bleigehalt. Barbi berichtete z. B. über einen speciellen Fall, wo bei Herstellung von Tamarindenconserven in einem mit bleihaltigem Zinn überzogenen Kupfergefäße Blei in der Conserve nachgewiesen werden konnte. Nach den Berichten des städtischen Untersuchungslaboratoriums in Paris waren von 98 Proben von Zinn, die zur Verzinnung dienen sollten, nur 61 bleifrei, 17 enthielten weniger als 10%, 9 enthielten 10–20%, 10 dagegen 20 bis 30 und 2 sogar 30 bis 40% Blei.

Ein von Peters u. Rost in Berlin in den Handel gebrachter *verbesserter Extractionsapparat* nach Fresenius-Offenbach stellt einen praktischen, billigen und handlichen Ersatz für den theueren und zerbrechlichen Soxhletapparat dar<sup>2)</sup>.

Für die Darstellung von Fluidextracten und Tincturen vorthellhaft ist die Anwendung eines *continuirlichen Percolators* nach A. Forret<sup>3)</sup>. Man beschickt sämtliche Gefäße und wechselt in dem Maasse, wie die darin enthaltenen Drogen erschöpft werden, dieselben der Reihe nach aus, um die erschöpfte Droge dann mit Wasser nachzupercoliren oder durch eine neue Portion zu ersetzen.

Als *Extractionsapparat für kleinere oder grössere Mengen* wurden von Emil Marx<sup>4)</sup> zwei Vorrichtungen empfohlen. Beide Constructionen zeichnen sich durch Einfachheit, Handlichkeit und Widerstandsfähigkeit aus.

Sowohl rein praktischen als auch wissenschaftlichen Zwecken kann ein im Chemist and Druggist empfohlener *Extractionsapparat* dienen. Derselbe ist aus Metall gearbeitet und gestattet die Erschöpfung kleinerer und grösserer Mengen von Drogen.

Ein *neues verbessertes Colatorium* hat Apotheker E. Heyden in Ebeleben (Schw.-Rudolstadt) construiert. Man könnte dasselbe einen Drahtsiebtrichter nennen. Es ist ein Blechtrichter, der aus zwei Theilen besteht, einem Aufsatz, der in einem ca. 2 cm im Durchschnitt haltenden angelötheten Drahtsieb seinen Abschluss findet und einem hinein zu stülpenden Trichter, in dem ein

1) Bollett. Chim. Farm. 1896, 161. 2) Pharm. Ztg. 1896, No. 91 (Abbildg.). 3) Pharm. Journ. 1895, Dez.; Pharm. Ztg. 1896, 97 (Abbildg.). 4) Chem. Ztg. 1896, No. 63; Pharm. Ztg. 1896, 614 (Abbildg.).

Wattebausch steckt. Das neue Colatorium hat zunächst den Vorzug grosser Billigkeit (Preis 1,25 M.) und wahrscheinlich auch grösserer Haltbarkeit <sup>1)</sup>.

Ein neuer *Decoct-Colirapparat* von Apotheker Schürholz <sup>2)</sup> in Jever besteht aus einem auf einem vernickelten Dreifuss ruhenden becherförmigen, aus feinstem Neusilber gearbeiteten Trichter und den sich den Wandungen dieses Trichters genau anpassenden Siebeinsätzen aus starkem, gut verzinnem Weissblech mit durchlöcherter Siebboden aus Neusilber. Dem äusseren Rand dieses durchlöcherter Siebbodens ist ein massiver neusilberner Ring angelöthet, welcher nach innen eine Ringhohlkehle bildet. Auf diesen Ring legt man, die Ränder desselben etwas überragend, den Kolirstoff und presst letzteren mit einem darauf gelegten neusilbernen federnden Klemm-Spreizring durch einfachen Druck in die Hohlkehle hinein, sodass der Rand des Kolirstoffes zwischen Hohlkehle und Spreizring eingeklemmt wird. Durch Einschieben des Siebeinsatzes in den oben erwähnten Trichter ist der Kolirapparat nunmehr zum Gebrauch fertig. Decocte aus Radix oder Cortex werden auf dem Sieb mit wenig Wasser nachgewaschen, solche aus Herbae oder Flores mit dem genau in den Siebeinsatz passenden Porcellanstempel ausgepresst, desgleichen Samenemulsionen unter gleichzeitigem Nachspülen mit Wasser. Bei Decoctum Althaeae, Mucilago Cydoniae, Mucilago Gummi arabici, Sirupen ist ein Anfeuchten der Kolirscheiben vor dem Koliren zu empfehlen. Endlich wird der Kolirapparat überall dort, sowohl in der Apotheke als auch im Laboratorium, praktische Verwendung finden, wo es sich darum handelt, aus säurefreien und nicht ätzenden Flüssigkeiten in kürzester Zeit mechanische Verunreinigungen zu entfernen.

Ein *neues Tenakel* von Apotheker Jäckel in Wittichenau, Regbz. Liegnitz, bietet vor Allem den Vortheil, dass grössere oder kleinere Filtertücher auf ihm leicht befestigt werden können, da die Kreuzungsstellen der beiden Paare unter sich paralleler Stäbe veränderlich sind <sup>3)</sup>.

Eine *Schnellfilterbatterie* mit gemeinschaftlichem Sammelgefäss und konischen, in der Seitenwandung durchlochten Trichtern wurde dem Apotheker Joh. Meisner (in Firma F. Wendschuch u. Meisner) in Dresden unter No. 53222 gesetzlich geschützt. Die Vorrichtung bezweckt ein bequemes und vor Allem schnelles Filtriren grösserer Mengen von Flüssigkeiten (bes. Tincturen, Spirituspräparaten, Succus u. s. w.) durch Papier <sup>4)</sup>.

Eine an jedem Tisch oder Repositorium leicht anzubringende Vorrichtung, welche als *Trichterhalter*, zum Aufstellen von Percolatoren und zu ähnlichen Zwecken dient, wurde von Reyer im

1) Pharm. Ztg. 1896, 412. 2) Apoth. Ztg. 1896, 947 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1896, 863 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1896, 881 (Abbildg.). 3) Ebenda 1896, (Abbildg.). 4) Ebenda 1896, 843 (Abbildg.).

West. Drugg. beschrieben und steht unter amerikanischem Patentschutz <sup>1)</sup>).

Einen praktischen *Trichterhalter* beschreibt das Pharm. Journ. Transact. Derselbe besteht aus einem Kautschukkörper, welcher dicht auf dem Flaschenhalse aufsitzt und gestattet, den Glas-trichter fest einzudrehen, so dass ein Kippen derselben vermieden wird. Um den Austritt der Luft aus dem Innern der Flasche zu ermöglichen, ist die breitere, dem Flaschenhalse aufliegende Seite des Konus mit Kanälen versehen, wie dies aus der beigelegten kleinen Zeichnung zu ersehen ist <sup>2)</sup>).

Einen sehr einfachen *Heisswassertrichter*, wie er im pharmaceutischen und analytischen Laboratorium öfters gebraucht wird, hat Ch. R. Beck <sup>3)</sup> beschrieben. Derselbe besteht aus zwei einander gesteckten Glasrichtern. Der innere ist unten durch einen Kautschukschlauch in dem äusseren befestigt. Der zwischen beiden so gebildete Mantelraum wird mit Wasser gefüllt, in welches, um es zu erhitzen, Dampf aus einem seitlich aufgestellten Kochkolben geleitet wird. Um aus dem Mantelraum das überschüssige Wasser zu entfernen, ist in denselben ein Heber eingehängt, dessen langer Schenkel wieder aufwärts gebogen ist und über das Niveau des Wassers in die Höhe geht. Ein seitliches schräg abwärts geführtes Röhrchen ist in der Höhe, die das Niveau einhalten soll, in diesen Schenkel eingeschmolzen.

Ein *Filtrireinsatz*, patentirt, besteht aus einer Spirale aus Draht, welche in den Trichter gelegt wird und das Anlegen des Filters verhindert, so dass das Filtriren rascher von Statten geht <sup>4)</sup>).

Eine *Flaschenspülmaschine* mit dem Ganswindt'schen Tretramotor wurde von der Firma Otto Vogel <sup>5)</sup> in Berlin C. in den Handel gebracht.

Dieselbe Firma fertigt eine *Flaschenkorkmaschine* <sup>6)</sup> und eine *Flaschenverkapselmaschine* <sup>7)</sup> an.

Für die Lagerräume praktisch und empfehlenswerth erscheint das von Otto Speer <sup>8)</sup> in Gottleuba i. S. in den Handel gebrachte gesetzlich geschützte *Fasslager*.

Um für Zwecke der Krankenbehandlung oder für Haushaltungszwecke keimfreies Eis herstellen zu können, auch wenn kein Roheis zur Bereitung von Kältemischungen zur Verfügung steht, hat die Firma Warmbrunn, Quilitz u. Co. <sup>9)</sup> in Berlin C. eine kleine handliche *Eismaschine* construiert.

Einen *Apparat zur Darstellung von Eispillen* construirte Paul Böhme <sup>10)</sup> in Nauen.

Einen *Apparat zum Conserviren der Eier* hat O. Leupold <sup>11)</sup> construiert.

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 66 (Abbildg.). 2) Ebenda 1896, 235 (Abbildg.). 3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, No. 4/5. 4) Pharm. Centralh. 1896, 428. 5) Pharm. Ztg. 1896, 98 (Abbildg.). 6) Ebenda (Abbildg.). 7) Ebenda (Abbildg.). 8) Ebenda 1896, 828 (Abbildg.). 9) Ebenda 1896, 614 (Abbildg.). 10) Ebenda 1896, 386 (Abbildg.). 11) Apoth. Ztg. 1896, 260.

Das Beleuchten von Keller und Materialstuben kann ohne Gefahr mittels der von E. Vohwinkel in Wien, Alleegasse, erfundenen *elektrischen Handlampe* geschehen<sup>1)</sup>.

Ein von J. J. v. Kest<sup>2)</sup> empfohlenes *Luftfilter* kann vielleicht in Stosskammern und ähnlichen oft mit Staub angefüllten Räumen angebracht werden, um die Nebenräume vor der Verschleppung des Staubes zu schützen. Es besteht aus einem System von Fächern, welche durch verticale Querwände getheilt und so mit sogenannten todtten Ecken versehen sind.

Der von Apotheker E. Freyberg in Delitzsch zur bequemen und gleichmässigen Vertheilung von Giftweizen, Phosphorpillen u. dergl. in den Handel gebrachte *Giftvertheilungsapparat* hat die Form eines verlängerten Pulverhornes und ist am Anfang der Verlängerung mit einem Ventil versehen, durch welches man das Einfallen der Körner oder Pillen in die Mäuselöcher reguliren kann<sup>3)</sup>.

Zwei *Sterilisationsapparate* sind von der Firma Max Kaehler u. Martini<sup>4)</sup> in Berlin W. zur Sterilisation von Catgut und anderen, in alkoholischen Flüssigkeiten zu sterilisirenden Präparaten construirt worden und können jederzeit auch ex tempore im Apothekenlaboratorium zusammengesetzt werden.

Einen *Keimapparat* für botanische Zwecke construirte Aschmann<sup>5)</sup>.

Auch sei ein einfacher *Luftabschluss für flüssige Nährböden* beim Cultiviren anaërober Bacterien nach Th. Kasperek<sup>6)</sup> erwähnt.

Unter dem Namen *Krell's Methalyd-Gas-Spritze*<sup>7)</sup> wurde eine Vorrichtung zur Erzeugung grosser Mengen von Formaldehyddämpfen behufs der Desinfection von Räumen und Geräthen erwähnt.

Ein *Arzneibestech* für den Arzt, welches sich wegen seiner praktischen Form (gleich einer Cigarrentasche) bequem tragen lässt, hat L. Bernegau<sup>8)</sup> zusammengestellt. Dasselbe enthält Aether, Extractum Secalis cornuti fluidum, Opium in Tabletten zu 0,3 g, Hydrargyrum bichloratum in Tabletten zu 0,5 g, ferner Morphin und Cocain in Form von Verreibungstabletten zu 0,01 g, sowie einen Glascylinder zur Aufnahme der Pravazschen Spritze und zur Herstellung der Morphinlösung etc. Das Arzneibestech ist vom Medicinischen Waarenhaus in Berlin zu beziehen.

Einen *Kopfkühler* fertigt die Firma Lüscher u. Bömper<sup>9)</sup> in Godesberg nach Angaben von Prof. Finkelnburg (Bonn) an.

Eine *stempellose Subcutanspritze* beschreibt Landmann<sup>10)</sup>.

1) Pharm. Ztg. 1896, 97 (Abbildg.). 2) Pharm. Weekblad durch Pharm. Ztg. 1896, 585 (Abbildg.). 3) Ebenda 1896, 614 (Abbildg.).  
4) Ebenda 1896, 614 (Abbildg.). 5) Ebenda 1896, 97 (Abbildg.). 6) Chem. Centralbl. 1896, 2, 981 (Abbildg.). 7) Pharm. Centralbl. 1896, 14.  
8) Ebenda 1896, 100. 9) Ebenda 1896, 50. 10) Deutsch. med. Wochenschrift 1896, 144.

Eine *Injectionsspritze „Ideal“*, die ohne complicirte Einrichtungen absolut zuverlässig functionirt, hat Leonhard Schmidt<sup>1)</sup> erfunden.

*Stummes Thermometer* nennt Mercier<sup>2)</sup> einen Fiebermesser, welchem jegliche Scala fehlt. Mittels einer in den Händen des Arztes verbleibenden graduirten Metall- oder Glashülse, welche über das Thermometer geschoben wird, kann der Arzt die erreichte Temperatur feststellen.

Einen neuen *Augentropfapparat* hat sich Fridolin Greiner in Neuhaus am Rennweg gesetzlich schützen lassen. Der Apparat besteht aus einem Glasbehälter, in dessen röhrenartige Verlängerung eine nach Tropfen graduirte Röhre mit Gummihülse eingelassen wird. Beim Gebrauch nimmt man sich einfach mit der graduirten Röhre die entsprechende Anzahl Tropfen aus dem Medicinfläschchen heraus, setzt solche in die röhrenförmige Verlängerung des Glasbehälters ein und der Tropfapparat ist zum Gebrauch fertig. Man gibt dann dem Kopf die übliche wagerechte Stellung und lässt durch Zusammendrücken der Gummihülse das Heilmittel in das Auge fliessen<sup>3)</sup>.

Eine neue *Tropfvorrichtung* wurde E. Senft in Fulnek in Mähren patentirt (D. R.-P. No. 85673); dieselbe dient gleichzeitig als Flaschenverschluss<sup>4)</sup>.

Ein nach Wood's<sup>5)</sup> Angaben angefertigtes *Augentropfglas* ist besonders da von praktischem Nutzen, wo Augentropfen nur in langen, unregelmässigen Zwischenräumen angewendet werden, wo es sich also darum handelt, dass das Tropfglas gleichzeitig Aufbewahrungsglas ist. Das Glas ist so geformt, dass man es leicht in die hohle Hand nehmen kann, durch deren Wärme die Tropfen dann herausgepresst werden.

Für technische Zwecke sowohl als auch zur Untersuchung von Harn, Blut, Milch, Bier u. s. w. auf das specifische Gewicht lässt sich das von Lohnstein beschriebene *Urometer* benutzen. — Will man in ähnlicher Weise wie mit dem Urometer, also mittels directer Wägung, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten bestimmen, deren Dichte grösser ist als 1,0, so bedient man sich eines ebenfalls von Lohnstein (l. c.) beschriebenen *Gewichtsardometers*. Beide soeben erwähnten Apparate sind durch die mechanische Werkstätte von L. Reimann in Berlin SO. zu beziehen<sup>6)</sup>.

Ein neuer, einfacher und sinnreicher *Salmiak-Inhalator* von Fr. Mohrhoff<sup>7)</sup> besitzt den Vorzug, dass er den hier vertheilten Salmiak vollständig neutral liefert. Er hat die Grösse einer Pfeife und besteht aus 3 Kämmerchen und 1 Saugrohr. Bei der

1) Apoth. Ztg. 1896, 195 (Abbildg.). 2) Pharm. Centralh. 1896, 182.

3) Ebenda 1896, 518 (Abbildg.); Pharm. Ztg. 1896, 534 (Abbildg.).

4) Ebenda 1896, 319 (Abbildg.). 5) Ebenda 1896, 235 (Abbildg.).

6) Chem. Ztg. 1896, No. 57; Pharm. Ztg. 1896, 535 (Abbildg.).

7) Deutsch. Med. Wochenschr. 1896, 15 durch Pharm. Ztg. 1896, 97; Apoth. Ztg. 1896 (Abbildg.).

Anwendung bringt man in die unterste Abtheilung 5 Tropfen Ammoniakflüssigkeit, in die mittlere 10 Tropfen Salzsäure und in die oberste einen mit Kalkwasser angefeuchteten Schwamm oder Glaswolle. In letztere Zelle kommen event. auch noch andere flüchtige Stoffe, welche gleichzeitig mit eingeathmet werden sollen, wie Eucalyptol, Menthol, Terpentin etc. Fabrikation und Vertrieb des kleinen Apparates hat für Deutschland E. Wolf, Elisabethhütte in Berlin.

## B. Specieller Theil.

### a. Nichtmetalle und deren anorganische Verbindungen.

#### Argon und Helium.

Der *heutige Stand der chemischen Forschung über Argon und Helium* <sup>1)</sup>.

Die weitere Erforschung des *Argons und Heliums* hat mehrere Chemiker beschäftigt. Ch. Moureu <sup>2)</sup> hat beide Elemente in dem aus dem Wasser der Quelle von Maizières (Côte d'Or) entweichenden Gase gefunden und zwar dürfte die Menge derselben etwa  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{15}$  des Gasvolums betragen. — Auch A. Kellas und W. Ramsay <sup>3)</sup> haben in den in einigen englischen Mineralwässern gelösten Gasen Argon in der Menge von 0,4—1,14% nachgewiesen. — Die *Dichtigkeit des Argons* ist von Lord Rayleigh <sup>4)</sup> mit aller Schärfe aufs Neue bestimmt und zu 19940 ermittelt worden. Diese Zahl widerspricht der Annahme, dass das Argon eine allotrope Modification des Stickstoffes ist, in welchem Falle die Dichte 21 wäre.

Th. Schloesing jun. <sup>5)</sup>, der sich seit länger mit der Erforschung des Argons beschäftigt, constatirte das Vorkommen desselben im Grubengase. Letzteres enthält stets Stickstoff und zwar in der Menge von 0,75 bis 30%. Dieser Stickstoff enthält Argon; so wurden im Grubengase von Saint-Etienne auf 100 Stickstoff 1,18 Argon gefunden, was genau dem Gehalt des Stickstoffes der Luft an Argon entspricht. — Wie P. Villard <sup>6)</sup> gefunden hat, vermag das Argon gleich anderen Gasen mit Wasser sich zu einem krystallisirten, leicht dissociirenden Hydrat zu verbinden. Man setzt Argon in Gegenwart von Wasser, dessen Temperatur auf etwa 0° gehalten wird, einem Druck von 150 Atmosphären aus und kühlt eine Stelle der Röhre soweit ab, dass hier das die Röhre benetzende Wasser gefriert. Von diesem Punkte aus erfolgt sodann an der Röhrenwandung die Krystallisation des Argonhydrats. Auch Sauerstoff und Stickstoff, und somit auch Luft, sollen unter analogen Verhältnissen, allerdings erst bei weit höheren Druckkräften, sich mit Wasser zu Hydraten verbinden.

1) Pharm. Ztg. 1896, 253. 2) Compt. rend. 121, 819. 3) Chem. News. 72, 295. 4) Chem. Ztg. 1896, 53. 5) Pharm. Ztg. 1896, No. 84. 6) Chem. Ztg. 1896, 682.

## Sauerstoff.

J. Thomsen<sup>1)</sup> fand das *Atomgewicht des Sauerstoffs auf dasjenige des Wasserstoffs als Einheit bezogen*  $H:O = 1:15.8690 \pm 0.0022$ . Auf ein Atomgewicht 16 für O bezogen wird das Atom des Sauerstoffs 1.008255, und das Molekulargewicht des Wassers 18.0165.

Verfahren zur *Gewinnung von Sauerstoff, bezw. von Sauerstoff und Kohlensäure aus Calciumplumbat* von Gg. Kassner u. Gebr. Schultze in Münster i. W. (D. R.-P. No. 85020).

*Darstellung von Sauerstoff.* D. R.-P. No. 89026 von A. Sweetser in West Dulwich (England). Um ununterbrochen Sauerstoff in annähernd der Menge, in welcher er grade verbraucht werden soll, herstellen zu können, fertigt man aus einem Gemisch von Kaliumchlorat und Braunstein Stäbchen oder Patronen an, die man unter luftdichtem Abschluss hintereinander in das eine Ende eines Rohres einschiebt. Das andere, offene Ende wird durch eine Lampe erhitzt und steht mit dem Gasaufnahmebehälter in Verbindung. Letzterer besteht am besten aus einem mit harmonikaartig ausziehbarer Seitenwand versehenen Gefäß.

Ueber die *Darstellung von Sauerstoff aus verflüssigter Luft* mittels des von Linde erdachten Apparats<sup>2)</sup>.

Bei der *Bestimmung von Sauerstoff* mittels alkalischer Pyrogalllösung sind nach Fr. Clowes<sup>3)</sup> nur bei Anwendung stark concentrirter Alkalilauge genaue Resultate zu erwarten. Am geeignetsten ist eine Lösung von 10 g Pyrogallol, welche auf 100 cc 120 g Aetzkali enthält.

A. Reichard<sup>4)</sup> lieferte Beiträge zur *Beurtheilung eines Wassers als Kesselspeisewasser* und wies an Hand von Belegen darauf hin, dass eine Prüfung des Wassers auf Kieselsäure nicht unterlassen werden sollte, besonders dann nicht, wenn die Menge der alkalischen Erden und der Schwefelsäure gering ist. Bereits kleine Mengen der Kieselsäure vermögen ansehnliche Sedimente zu bilden, welche im Betriebe Unannehmlichkeiten im Gefolge haben können. — Für die ausgezeichnete *Verwendbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds* in alkalischer Lösung zu *quantitativen Metalltrennungen* erbrachte P. Jannasch gemeinsam mit E. v. Cloedt und H. Kammerer<sup>5)</sup> weitere Belege. Dieselben betrafen die Trennung des Chroms vom Mangan, Eisen und Aluminium und des Arsens vom Eisen bezw. Mangan.

Die von Uffelman u. A. empfohlene neue Methode der *Qualitätsbestimmung der Luft*, welche auf einem Hindurchstreichen derselben durch eine Kaliumpermanganatlösung beruht, wodurch die leicht oxydirbaren organischen Verbindungen bestimmt werden,

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, 14. 2) Apoth. Ztg. 1896, No. 72.  
3) Chem. Ztg. 1895, 2213. 4) Ebenda 1896, 65. 5) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1895, 405, 408.

wird auch von W. A. Lewaschow<sup>1)</sup> befürwortet. Die Methode verdient nach Letzterem vor der sonst üblichen Kohlensäurebestimmung oft den Vorzug, besonders wenn die schlechte Beschaffenheit der Luft nicht durch Ausdünstungen und Ausathmung von Menschen und Thieren, sondern durch andere Ursachen bedingt ist.

Verfahren zur *Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd* von R. Wolffenstein in Berlin (D. R.-P. No. 85802.) Eine neutrale oder sauer reagirende Lösung von Wasserstoffsuperoxyd lässt sich, wenn sie keine Verunreinigungen enthält, bis auf eine Stärke von 50 % eindampfen. Nimmt man darauf das Vacuum zu Hilfe, so destillirt unter steigender Temperatur bei ungefähr 84–85° ein nahezu ganz reines Wasserstoffsuperoxyd über.

Bemerkenswerthe Mittheilungen über *Wasserstoffsuperoxydlösung, deren Haltbarkeit und Aufbewahrung* veröffentlichte G. Vulpius<sup>2)</sup>. Das Ergänzungsbuch zum D. A.-B. schreibt für  $H_2O_2$  die Aufbewahrung im Dunklen vor. Neueren Forschungen zufolge wird die bekannte leichte Zersetzung des Präparates in Sauerstoff und Wasser verzögert, wenn man dasselbe in Flaschen mit vollständig glatten und chemisch sowie physikalisch indifferenten Wandungen aufbewahrt. Vulpius benutzte zu seinen Versuchen Flaschen, welche innen vollständig mit einer Schicht reinen Paraffins überzogen waren. Er füllte dieselben mit dem käuflichen Hydrogen. peroxydatum med., welches geringe Mengen Schwefelsäure enthält, und stellte zu Controlzwecken eine gleiche Anzahl derselben Flaschenart (aber ohne Paraffinüberzug) mit  $H_2O_2$  gefüllt und mit Glasscherben versehen zur Beobachtung bei Seite. Durch die Glasscherben sollte der etwaige Einfluss des Glases auf das Superoxyd noch erhöht werden. Von solchen Gefässen wurden nun je zwei paraffinirte oder nicht paraffinirte vollständig und je zwei nur zur Hälfte gefüllt, und von diesen verschiedenen Füllungen je eine dem Lichte ausgesetzt und eine andere vor Licht geschützt aufbewahrt. Bei Beginn der Versuche zeigte das Präparat einen Gehalt an  $H_2O_2$  von 3,27 %. Nach 120 Tagen war das Resultat das Folgende: Alle Proben hatten an Wasserstoffsuperoxyd verloren, doch wurde in keinem Falle der vom D. A.-B. vorgesehene Mindestgehalt von 2,15 % erreicht. Hieraus ergibt sich — soweit die praktischen Verhältnisse der Pharmacie in Betracht kommen — dass ein annäherndes Stehenbleiben des Gehaltes nicht schwer zu erzielen ist. Der ursprüngliche Gehalt von 3,27 % war zurückgegangen in einem paraffinirten und vollen Glase im Dunkeln auf 2,71 %, im Lichte auf 2,58 %; im halbgefüllten Glase im Dunkeln auf 2,62 %, im Lichte auf 2,54 %. In den die Glassplitter enthaltenden nicht paraffinirten Gläsern war der Gehalt gesunken bei gänzlicher Füllung im Dunkeln auf 2,67 %, im Lichte auf 2,50 %; bei halber Füllung

1) Wratsch 1896, 1227; Chem. Ztg. Repert. 1895, 408.

2) Pharm. Ztg. 1896; Apoth. Ztg. 1896.



im Dunklen auf 2,50 % und im Licht auf 2,45 % Diese Zahlen lehren, dass durch keinerlei Vorsichtsmaassregeln eine vollständige Haltbarkeit der Wasserstoffsuperoxydlösung erzielt werden kann. Der höchste Rückgang war dort zu verzeichnen, wo das Präparat unter Lichtzutritt in halbgefülltem, nicht paraffinirtem Glase gestanden hatte, der kleinste dagegen bei dem Inhalte einer im Dunklen aufbewahrten, vollen und paraffinirten Flasche. Der Einfluss des Lichtes erscheint demnach erheblich genug, um dessen Ausschluss zu rechtfertigen, dagegen dürfte der Vortheil der Verwendung von paraffinirten Gläsern, welche die Verluste nur um 0,04—0,08 % zu ermässigen vermochten, nicht gross genug sein, um zur Einführung dieses umständlichen Verfahrens einzuladen.

Ueber die *Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Silberoxyd und seine Bestimmung auf Grund dieser Zersetzung* hat E. Riegler<sup>1)</sup> Versuche angestellt und gefunden, dass entgegen den seitherigen Annahmen die Zersetzung nach der Gleichung  $3 \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{Ag}_2\text{O} = 3 \text{H}_2\text{O} + \text{Ag}_4\text{O} + 2 \text{O}_2$  vor sich geht; es scheint, dass  $\text{Ag}_4\text{O}$  sich sofort nach  $\text{Ag}_2\text{O} = \text{Ag} + \text{Ag}_2\text{O}$  weiter zersetzt und es folgt aus diesen Betrachtungen, dass

$$\begin{array}{rcl} 3 \times 34 & 4 \times 16 & \\ 3 \text{H}_2\text{O}_2 & = & 4 \text{O} \end{array}$$

oder dass 1 cc Sauerstoff von 0° und 760 mm Atmosphärendruck = ist 0,00228  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 0,00228 ist also der Factor, mit welchem das Volum des erhaltenen Sauerstoffs zu multipliciren ist (natürlich bei 0° und 760 mm Druck), um das Gewicht des zersetzten Wasserstoffsuperoxyds zu finden. Riegler benutzt zu der Probe ein Probirglas, geschlossen durch einen Kautschukstopfen, durch den zwei Röhren gehen: eine oben trichterförmig erweitert und mit einem Hahn versehen, die andere zur Ableitung des entwickelten Sauerstoffs. In das Probirglas kommen ein oder einige Cubikcentimeter der zu prüfenden, vorher concentrirten Wasserstoffsuperoxydlösung, dann 5 cc einer 5 %igen Silbernitratlösung. Durch das Trichterrohr lässt man Natronlauge einfließen, die im Contact mit dem Inhalt des Probirglases Sauerstoff entwickelt, der aufgefangen, zur Berechnung des Wasserstoffsuperoxyds benutzt wird. In einer grösseren Tabelle über vergleichende Versuche führt Riegler aus, dass die Methode Resultate giebt, die mindestens ebenso gut sind, wie die durch Titriren erlangten.

C. Engler und W. Wild<sup>2)</sup> haben festgestellt, dass bis jetzt keine Reaction aufgefunden ist, bei welcher durch Zerstörung des Ozons eine Sauerstoffmodification entsteht, welche als das sogenannte „Antozon“ angesprochen werden könnte. Diese Lehre wird daher wohl über kurz oder lang fallen müssen. — Zur *Trennung des Ozons von Wasserstoffsuperoxyd* benutzten Engler und Wild die Eigenschaft der Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd energisch selbst in verdünntestem Zustande zu zersetzen, während

1) Bulet. Societ. de Science ficize diu Bucuresti 1896, 78 durch Pharm. Centralh. 1896.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, No. 12.

die Chromsäure das Ozon unverändert lässt. — Zum *Nachweis von Ozon in der Luft* bedienen sich Verff. eines mit concentrirter Lösung von Manganchlorür getränkten Papiers, dessen Veränderung durch Befeuchten mit Guajakinctur geprüft wird. Ozon bräunt ein solches Papier in Folge Bildung von Mangandioxyd, dagegen nicht Wasserstoffsuperoxyd oder salpetrige Säure. Die Bräunung, welche durch Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat hervorgerufen wird, besteht aus Manganoxydul und Oxydationsproducten desselben, und lässt sich von der durch Ozon bewirkten leicht unterscheiden. Letztere giebt nämlich bei Befeuchten mit Guajakharzlösung sofort Bläuung, ja, eine solche tritt (ebenso wie bei Thalliumpapieren) schon ein, noch ehe Bräunung sichtbar ist, wenn Ozon darauf eingewirkt hat; die durch Ammoniumcarbonat hervorgebrachte Bräunung giebt keine solche Bläuung. Die Anwesenheit freier Halogene, Hypochlorite etc. muss bei der Prüfung auf Ozon natürlich ausgeschlossen sein. Ein zweiter Weg des Nachweises ist der, dass man zur Entfernung etwaigen Wasserstoffsuperoxyds die Luft erst durch ein Röhrchen mit auf Glasperlen vertheilter fester Chromsäure streichen lässt und dann mittels Vorlagen mit verschiedenen Ozonreagentien auf Ozon prüft.

#### Chlor. Brom. Jod.

Ein neues Verfahren der *Fabrikation von Chlor* ist von Scott und Vogt<sup>1)</sup> in den Grossbetrieb eingeführt worden. In einem besonders construirten Apparat, der von einem gleichmässigen Strome erhitzter Schwefelsäure durchflossen wird, bringt man gasförmige Salzsäure zusammen mit gasförmiger Salpetersäure; hierbei entstehen Chlor, Stickoxyd und Wasser, das die Schwefelsäure absorbirt. Letztere wird nach der Concentration wieder benutzt. Das Chlor wird in einer Reihe von Thürmen von den Stickoxyden (dieselben werden wieder in Salpetersäure übergeführt) und unzersetzter Salzsäure befreit und dann auf Chlorkalk verarbeitet oder zu flüssigem Chlor verdichtet.

*Ueber eine Extemporealarstellung einer wässrigen Chlorklösung* berichtete G. Griggi<sup>2)</sup>.

*Darstellung von Brom aus Laugen und anderen wässrigen Flüssigkeiten.* D. R.-P. No. 89434 von F. Blau in Wien.

Die in analytischen Laboratorien oft recht wünschenswerthe *Anfarbeitung von Jodrückständen*, besonders von solchen, wie sie bei der Bestimmung der Hübl'schen Jodzähl meist in grossen Mengen erhalten werden, geschieht nach K. Dieterich<sup>3)</sup> leicht und lohnend auf folgende Weise: Man sammelt die Rückstände nicht in Flaschen oder Ballons, sondern in einer besonders dafür bestimmten Porcellanschale, in welcher dieselben bis zur Verjagung des Chloroforms eingedampft und mit überschüssiger Kalilauge versetzt werden. Dann dampft man bis zur Trockne ein, erhitzt

1) Chem. Ztg. 1896, Repert. 165.

2) Bollet. Chim.-Farm. 1896, 22.

3) Pharm. Centralh. 1896, 361.

das durch Quecksilbersulfid schwarz gefärbte Salzgemenge auf 100° und extrahirt es mit Wasser, wobei die Jodsalze mit allen anderen löslichen Salzen und die verseiften Fette als Seifen in Lösung gehen. Durch Concentration der so erhaltenen Salzlösung wird die Seife dann zum grössten Theile ausgeschieden, während man aus dem Filtrat mittels Eisenchloridlösung (15%ig) das Jod ausfällt. Nach zwölfstündigem Stehen decantirt man die überstehende Flüssigkeit, wäscht das Jod mit Wasser so lange aus, bis das Ablaufende keine Chlorreaction mehr erkennen lässt, und unterwirft das so regenerirte Jod wenn nöthig noch der Sublimation. Diese Methode gestattet, wenn man die in der Schale mit KOH eingedampften Massen nicht immer gleich weiter verarbeiten will, eine Ansammlung der Jodrückstände in trockenem Zustande, wodurch viel Gefässe und Platz gespart und die endgültige Aufarbeitung sehr erleichtert wird. Das nach der angegebenen Methode erhaltene Jod enthält zwar unter Umständen noch etwas Quecksilber, kann aber zur Anstellung der Hübl'schen Prüfung ohne Nachtheil wieder benutzt werden.

Für die Jodometrie empfiehlt E. Riegler<sup>1)</sup> zur *Titerstellung der Thiosulfatlösung* eine  $\frac{1}{10}$ -Lösung von reiner, über Schwefelsäure getrockneter Jodsäure, welche mit dem Thiosulfat nach der Gleichung  $6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{HJO}_3 = 3\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 5\text{NaJO}_3 + \text{NaJ} + 3\text{H}_2\text{O}$  reagirt. Ist alles Thiosulfat in Reaction getreten, so wird durch weiteren Zusatz von Jodsäure nach der Gleichung  $6\text{HJO}_3 + 5\text{NaJ} = 5\text{NaJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$  Jod frei, welches mit, der Thiosulfatlösung zuvor zugesetzter Stärkelösung Blaufärbung giebt. Um lösliche Jodide titrimetrisch zu bestimmen, zersetzt Riegler dieselben mittels überschüssiger Jodsäure (siehe vorstehende Gleichung), schüttelt das freie Jod mittels Petroläther aus und ermittelt den Ueberschuss an Jodsäure durch Titration mit Natriumthiosulfat.

Zum *Identitätsnachweis von Brom und Jod* empfiehlt A. Donner<sup>2)</sup> an Stelle des vom D. A.-B. vorgeschriebenen Chlorwassers die Anwendung verdünnter Schwefelsäure und einer kleinen Menge Kaliumpermanganat.

J. H. Kastle<sup>3)</sup> fand bei seinen Untersuchungen der Halogen-derivate der Sulfonamide, dass das Dichlorderivat des Benzolsulfonamids, welches leicht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Benzolsulfonamid in 10%iger Natronlauge erhalten werden kann, ein ausgezeichnetes *Reagens auf Jod und Brom* ist. Beim Versetzen einer Lösung der Metalljodide oder -Bromide mit dem Reagens oder mit dessen Lösung in Schwefelkohlenstoff werden die Salze zersetzt und es entstehen die Jod- oder Brom-derivate des Amids, welche Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ebenso färben, wie Jod oder Brom. Diese Reaction ist ebenso

1) Ztschr. d. analyt. Chem. 1896, 305, 308.

2) Pharm. Ztg. 1896, 458.

3) Chem. Centralblatt 1896, 67.

empfindlich wie der Nachweis der Halogene durch Chlorwasser, hat aber den Vorzug, dass das Reagens unverändert haltbar ist.

Die quantitative *Prüfung roher Salzsäure* auf Eisen und Schwefelsäure führt K. W. Charitschkoff<sup>1)</sup>, wenn die Säure durch organische Stoffe stark verunreinigt ist, auf folgende Weise aus: 100 cc der Säure werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft und mit Stärkelösung und Jodlösung von bestimmtem Gehalte versetzt, bis eine schwache Blaufärbung eintritt. Dann wird mit Zinnchlorür unter Anwendung von Jodstärkepapier als Indicator titriert. Das Zurücktitriren des Jods erfolgt in üblicher Weise. Den Gehalt an Schwefelsäure bestimmt Charitschkoff als Baryumsulfat auf kolorimetrischem Wege, indem er das specifisch schwere Salz durch Zusatz von Glycerin oder Gummischleim suspendirt erhält.

Ein Verdampfungsrückstand bei der *Prüfung reiner Salzsäure auf Flüchtigkeit* kann, wie M. Klar<sup>2)</sup> feststellte, aus Ammoniumchlorid und Eisen bestehen. Das erstere bildet sich beim Abdampfen der Säure in nicht ammoniakfreier Luft oder durch Aufnahme von Ammoniak aus der Luft beim Lagern — (Nachweis unterm Mikroskop mit Nessler'schem Reagens) — während Eisen (und Spuren anderer Glasbestandtheile) den gläsernen Aufbewahrungsgefäßen entstammt.

Neue Methoden zur *Darstellung von Brom- und Jodwasserstoffsäure* haben J. H. Kastle und J. H. Bullock<sup>3)</sup> ausgearbeitet.

Eine *gefährliche Verunreinigung von Bromwasserstoffsäure* theilt R. C. Cownley<sup>4)</sup> mit. Verf. hatte ein Muster der Säure zur Untersuchung erhalten mit der Angabe, dass sich keine klare Lösung von Chininsulfat damit herstellen lasse. Die Prüfung gab die Anwesenheit eines Baryumsalzes, und zwar in einer Menge, welche für die menschliche Gesundheit nicht gefahrlos ist.

Die *Eigenschaften von Acidum hydrobromic. concentr.* hat T. Tyrer studirt und darüber anlässlich der Jahresversammlung der Pharm. Conference in Liverpool berichtet. Er fand, dass Bromwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,275 aufwärts einen an schweflige Säure erinnernden Geruch besitzt, obgleich keine Spur von SO<sub>2</sub> darin nachzuweisen war. Je concentrirter die Säure ist, um so mehr neigt sie dazu, sich dunkel zu färben, besonders unter dem Einfluss des Lichtes. Doch beschleunigt auch das Filtriren von schwächerer Bromwasserstoffsäure durch Papier diese Veränderung. Ebenso nimmt die Einwirkung der Säure auf die Glasgefäße unter Lösung der Kieselsäure mit der Concentration zu, sodass schon bei einem spec. Gew. von 1,250 (das D. A.-B. fordert ein solches von 1,208) die Glaswandungen stark angegriffen werden.

*Zur Chlortitrirung bei Gegenwart von Natrium- oder Kalium-*

1) d. Chem. Ztg. Rep. 1896, 11.

2) Pharm. Ztg. 1896, 746.

3) Am. Chem. Journ. 1896, 105.

4) Pharm. Journ. 1896, No. 1351.

*carbonat* versetzt Stolba<sup>1)</sup> die zu prüfende Flüssigkeit, z. B. alkalisches Mineralwasser, mit überschüssigem, fein zerriebenem Marienglas und erwärmt. Durch Kurkumapapier überzeugt man sich, dass die Carbonate gefällt sind. — Bei grossen Mengen von Alkalicarbonaten versetzt man zuvor mit verdünnter Schwefelsäure, bis noch schwach alkalische Reaction vorhanden ist. — Aetzalkalien übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure, macht mit Soda schwach alkalisch und behandelt dann mit Marienglas. — Die Flüssigkeiten werden dann nach Zusatz von Kaliumchromat mit Silberlösung titirt.

M. G. Denigès<sup>2)</sup> benutzt eine Lösung von 1 g Resorcin, 100 g Wasser und 10 Tropfen Schwefelsäure zum Nachweise der Weinsteinssäure in der Hitze und der Nitrite in der Kälte und giebt ausserdem eine *Farbenreaction* derselben Lösung mit *Chloraten* an. Man mischt in einem Reagensglas höchstens 1—2 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit mit 2 cc reiner Schwefelsäure, kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser, schüttelt um, und fügt nun, ohne umzuschütteln, 5 Tropfen der Resorcinlösung hinzu, kühlt ab und beginnt nun langsam zu agitiren. Bei einem Gehalt von 2 % Chlorat im Maximum erhält man eine grüne Farbe, die bei einem Gehalt von 0,01 mg noch sehr leicht wahrnehmbar ist. — Nitrate geben unter gleichen Verhältnissen eine schwach gelbliche, durch die Hitze in rothviolett übergehende Färbung. — Nitrite verdecken die Reaction. Man würde zunächst die blaue Reaction der Nitrite erhalten; man entfernt sie durch Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Vol. Ammoniak zur Salzlösung, Uebersättigen mit Essigsäure, Eindampfen von 1—2 cc der Lösung auf 4 oder 5 Tropfen im Reagensglase und Verdünnen des Rückstandes mit 10—15 Tropfen, wovon dann 1—2 Tropfen nach der obigen Vorschrift behandelt werden. Jodide entfernt man vorher durch Bleiacetat, Mercurichlorid oder Silbersulfat. — Die Reaction ist specifisch für Chlorate und hat vor der Anilinsulfatreaction den Vortheil, dass sie den Bromaten nicht zukommt. Zu bemerken ist, dass die, wie oben angegeben, von salpetriger Säure befreite Lösung noch zum Nachweise von Salpetersäure geeignet ist, wobei es genügt, zu 2 Tropfen derselben 2 cc reiner Schwefelsäure und 4—5 Tropfen gesättigter Ferrosulfatlösung hinzuzufügen. Es entsteht dann bei Gegenwart von Nitraten die bekannte Färbung, welche vom Rosenrothen ins Braune, je nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure, spielt.

Eine Methode zur *volumetrischen Bestimmung von Chloriden, Hypochloriten und Chloraten in Gemischen* giebt A. Carnot<sup>3)</sup> an.

E. Merck<sup>4)</sup> beschrieb eine Anzahl *jodsaurer Salze*:

Argentum jodicum, weisses, in kochendem Wasser schwer lösliches Salz. Es findet in Gaben von 0,005 bis 0,01 g als aus-

1) d. Chem. Ztg. Rep. 1896, 15.  
Durch Pharm. Centralh. 1896, 225.

2) Journ. de Pharm. et de Chim.  
3) Chem. Ztg. 1896, 219; Apoth.-Ztg. 1896.

4) Jahresbericht v. E. Merck 1896.

gezeichnetes Adstringens für den Darm in Pillenform (mit Bolus)-Anwendung.

Atropinum jodicum, farblose Krystallnadeln, in Wasser und in Alkohol löslich. Die Lösungen des Atropinjodats scheinen sich recht lange keimfrei zu halten, so dass ein Zusatz antiseptisch wirkender Mittel nicht nothwendig wird. Für die augenärztliche Praxis empfehlen sich  $\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{1}{2}$  %ige Lösungen. Ruhemann<sup>1)</sup> wies besonders darauf hin, dass sowohl beim jodsauren Scopolamin, als auch beim jodsauren Atropin sich der Eintritt der Mydriasis schneller vollzieht und die Pupillenerweiterung rascher abläuft als bei den anderen Scopolamin- und Atropinsalzen.

Chininum jodicum, weisses, in Wasser lösliches Krystallpulver.

Codeinum jodicum, weisse, in Wasser und in Weingeist schwer lösliche Nadeln; bei längerer Aufbewahrung zersetzt sich das Salz unter Jodabscheidung und Braunfärbung.

Hydrargyrum jodicum oxydatum, weisses amorphes Pulver, fast unlöslich in reinem Wasser, löslich in Jodkalium oder Chlor-natrium enthaltendem Wasser.

Lithium jodicum, weisses, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

Scopolaminum (Hyoscinum) jodicum, farblose, in Wasser und in Weingeist lösliche Krystalle. Dieses Salz besitzt eine doppelte bis dreimal so starke Wirkung als das entsprechende salzsaure, brom- und jodwasserstoffsäure Salz. Für gewöhnlich erreicht man die gewünschte Scopolaminwirkung mit 0,0001 bis 0,00015 g des jodsauren Salzes.

Strychninum jodicum, lange, farblose, zu Büscheln vereinigte, in Wasser lösliche Krystallnadeln.

#### Schwefel.

Untersuchungen von W. R. Orndorff und G. L. Terrasse<sup>2)</sup> ergaben, dass das *Moleculargewicht der rhombischen und der monoklinen Modification des Schwefels* dasselbe ist; es beträgt bei den Siedetemperaturen des Schwefelkohlenstoffs, Benzols und Toluols 288 entsprechend S<sub>8</sub>. In Schwefelmonochlorid gelöst ist das Moleculargewicht des Schwefels = 64 entsprechend S<sub>2</sub>.

Zum *Nachweis von freiem Schwefelwasserstoff* empfiehlt H. Král<sup>3)</sup> an Stelle des sonst üblichen Bleipapieres mit ammoniakalischer Nitroprussidnatriumlösung befeuchtetes Filtrirpapier, das durch die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff rothviolett gefärbt wird.

*Ueber das eventuelle Vorkommen und den Nachweis flüchtiger Eisen-, bzw. Manganverbindungen im aus Schwefeleisen entwickelten Schwefelwasserstoff.* (Ein Beitrag zur Kenntniss der flüchtigen Kohlenstoffverbindungen der Eisengruppe.) Von Hermann

1) Pharm. Centralh. 35, 370.  
Chem. Ztg. 1896, Rep. 93.  
Ztg. 1896, 165.

2) Amer. Chem. Journ. 1896, 173,  
3) Pharm. Centralh, 1896, 69; Pharm.

Kunz-Krause<sup>1)</sup>. (Vorgetragen in der Section für „Pharmacie und Lebensmittelchemie“ der 79. Jahresversammlung der Schweizer. naturforschenden Gesellschaft am 2. bis 5. August 1896 in Zürich.)

Als *Reagens auf Schwefelwasserstoff* empfiehlt H. Král<sup>2)</sup> eine ammoniakalische Nitroprussidnatriumlösung. Die Bereitung derselben ist sehr einfach. Man giebt zur wässrigen Lösung des Nitroprussidnatriums lediglich einige Tropfen starken Ammoniaks. Dieses Reagens wird ebenso auf Fliesspapier aufgetropft, wie die sonst gebräuchliche Bleiacetatlösung.  $\text{H}_2\text{S}$  erzeugt selbst in den geringsten Spuren eine deutliche purpurrothviolette Färbung. Ebenso gut lässt sich mit dem mit Nitroprussidnatriumlösung angefeuchteten Papier ohne Ammoniak das Schwefelammonium nachweisen.

E. Geissler<sup>3)</sup> theilt mit, dass „diese Art des Schwefelwasserstoff-Nachweises 1871 und in den folgenden Jahren im Leipziger chemischen Universitäts-Laboratorium durchaus gebräuchlich war“.

Die von Schiff befürwortete Ersetzung des *Schwefelwasserstoffes* in der Analyse durch die *Thioessigsäure* findet warme Empfehlung durch K. Reinking<sup>4)</sup>, der eine rasche und glatte Ausfällung constatirt und die Methode besonders bei Arsen bequem findet.

*Kaliumjodat-Stärkepapier zum Nachweis von schwefliger Säure*<sup>5)</sup> bereitet man ganz analog dem Jodkalium-Stärkepapier, indem 2 g Weizenstärke mit 100 cc Wasser zu dünnem Kleister verkocht und mit einer Auflösung von 0,2 g jodsaurem Kalium in 5 cc Wasser vermischt werden, mit welcher Mischung alsdann Filtrirpapierstreifen in bekannter Weise präparirt werden. Die geringste, durch den Geruch kaum mehr wahrnehmbare Menge freier schwefliger Säure reducirt sofort das jodsaure Kalium unter Jodentbindung, was durch die eintretende Bläuung des besprochenen Reagenspapiers angezeigt wird. Mit Hilfe des genannten Papiers kann auch gebundene schweflige Säure nachgewiesen werden, z. B. einige Tropfen Sulfitlauge (Calcium bisulfuros.) in  $\frac{1}{4}$  Liter Wasser, wenn man das Papier kurz vor seiner Anwendung mit verdünnter officineller Salzsäure (1 Th. in 100 Th. Wasser) anfeuchtet; die Empfindlichkeit des Papiers wird dadurch beträchtlich gesteigert. Sulfitlauge, 1 : 1000 verdünnt, liess immer noch schwache Bläuung des Reagenspapiers erkennen, sogar 24 Stunden nach dem Befechten des Papiers mit Salzsäure zeigte sich die Reaction in gleicher Schärfe.

Bezüglich der *Prüfung von Salpetersäure und Salzsäure auf Schwefelsäure* macht G. Meillère<sup>6)</sup> darauf aufmerksam, dass die als rein (purum) verkauften Säuren in den meisten Fällen noch

1) Pharm. Centralh. 1896, 569.

2) Pharm. Centralh. 1896, 69.

3) Ebenda 90.

4) Chem. Ztg. 1895, 2212.

5) Journ. der

Goldschmiedekunst 1896, No. 10.

6) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 3.

beträchtliche Mengen von Schwefelsäure enthalten, und dass der Nachweis durch Chlorbaryum in entsprechender Verdünnung nicht genüge. Er schlägt vor, 50—100 cc der Säure mit 2 g Chlor-natrium einzudampfen und in dem Rückstande das Sulfat quantitativ zu bestimmen. Auch die rauchende Salpetersäure ist häufig schwefelsäurehaltig, wodurch die analytischen Resultate, welche man unter Anwendung rauchender Salpetersäure erhält (beispielsweise bei Zerstörungen organischer Substanzen durch die Säure) leicht beeinträchtigt werden.

#### Stickstoff.

R. Brauns<sup>1)</sup> empfiehlt folgende *mikrochemische Reaction auf Salpetersäure*. Man vereinigt auf dem Objectgläschen des Mikroskopes einen Tropfen der Lösung, die auf Nitratgehalt zu untersuchen ist, mit einem Tropfen Baryumchlorid und erwärmt auf dem Wasserbade. Bei dem Abkühlen scheiden sich event. farblose, scharf ausgebildete Octaeder von Baryumnitrat aus, die meist auf einer Octaederfläche liegen und daher dreiseitigen oder rechteckigen Umriss haben.

*Rhodansalze als Reagens auf Eisen in Salpetersäure* vom specifischen Gewicht 1,4 sollen nach M. Klar<sup>2)</sup> nicht in Anwendung kommen. Derartig concentrirte Salpetersäure ist selten frei von Untersalpetersäure, wodurch bekanntlich ebenfalls Rothfärbung mit Rhodansalzen eintritt und Eisen vorgetäuscht wird; kurzes Erhitzen oder Alkoholzusatz lässt — entgegen dem Eisenrhodanid — die rothe Farbe verschwinden. Salpetersäure, die mit Ferrocyankalium nicht sofort auf Eisen reagirt, soll als „eisenfrei“ für jedwede analytische Arbeiten verwendbar sein.

Bezüglich der *Darstellung reiner concentrirter Salpetersäure* hat sich nach Valentiner<sup>3)</sup> ergeben, dass sich Salpetersäuren beliebiger Concentration, auch solche, die schon einmal gebraucht wurden, z. B. Abfallsäuren, durch Redestillation mit concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume als hochgradige, reine Säuren regeneriren lassen. Durch dies Verfahren ist man in den Stand gesetzt, alle dünnen Säuren, die nach irgend einem der üblichen Verfahren gewonnen wurden und die wegen ihrer zu niedrigen Concentration als ein schwer zu verwerthender Ballast angesehen wurden, in leicht verkäufliche hochgradige Salpetersäure überzuführen.

#### Phosphor.

A. Christensen<sup>4)</sup> bestimmt die *freie Phosphorsäure* titrimetrisch, indem er sie mit einem Gemisch von Jodkalium und Kaliumbromat versetzt, worauf die frei gewordene Jodmenge genau

1) Chem. Ztg. 1896, Rep. 253.

2) Pharm. Ztg. 1896, 740.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 632.

4) Nordisk farm. Tidsskrift. Chem. Ztg., Repert. 1896, 171.



der Bildung von primärem Kaliumphosphat entspricht:  $\text{KBrO}_3 + 6\text{KJ} + 6\text{H}_3\text{PO}_4 = 6\text{KH}_2\text{PO}_4 + 6\text{J} + \text{KBr} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Titriert man mit  $\frac{1}{10}$ -Normalthiosulfat, so entspricht 1 cc 0,0071 g Phosphorsäure.

Als *haltbares Molybdänreagens* an Stelle der gebräuchlichen Ammoniummolybdatlösungen und anderer leicht zersetzlicher Präparate empfiehlt G. Meillère<sup>1)</sup> folgende Lösung: Ammon. molybdaenic. solut. (15 : 100) 200 cc, Acid. sulfuric. 50%ig 20 cc, Acid. nitric. 25%ig 30 cc.

Die verschiedenen Methoden zur *Darstellung von Acidum hypophosphorosum*, welches in Amerika officinell ist, hat Tyrer<sup>2)</sup> einer Prüfung unterworfen und dabei gefunden, dass die einfachste Methode in der Zersetzung von Baryumhypophosphit, welches bekanntlich beim Erhitzen von Aetzbarylösung mit Phosphor sich bildet, durch verdünnte Schwefelsäure beruht. Die von Lunan seinerzeit vorgeschlagene Anwendung von Calciumhypophosphit an Stelle des Baryumsalzes hat sich nicht als praktisch erwiesen, da Calciumsulfat nicht ganz unlöslich in der wässrigen unterphosphorigen Säure ist. Auch die von anderer Seite vorgeschlagene Anwendung von Oxalsäure zur Zersetzung des Calciumsalzes erscheint nicht zweckmässig, da auch oxalsaurer Kalk von der wässrigen unterphosphorigen Säure gelöst wird und dieser dann Trübungen in dem fertigen Präparat hervorruft.

#### Arsen.

Für den *Nachweis von Arsen in organischen Stoffen* empfehlen Ishewski und Nikitin<sup>3)</sup> die Zerstörung der letzteren durch Kochen mit Schwefelsäure und Kupferoxyd. Die Operation erfolgt so schneller als mittels nascirenden Chlors und die erhaltene Flüssigkeit kann, nachdem die schweflige Säure mit Kaliumpermanganat oxydirt ist, direct in den Marsh'schen Apparat gegeben werden.

*Bemerkungen über Bettendorff's Arsenikprobe* veröffentlichte H. Enell<sup>4)</sup>. Für die Untersuchung von Wismutpräparaten hat der Verfasser schon 1894 eine die Bettendorff'sche Arsenprobe wesentlich schärfer gestaltende Modification angegeben, die darin besteht, dass man die ganze Probe, nachdem sie längere Zeit gestanden, durch ein sehr kleines Filtrum (von höchstens 2 cm Durchmesser) filtrirt, dieses nachher mit wenig Wasser wäscht und auf reinem, weissen Papier ausbreitet, wo sich dann ein farbiger, bei geringem Arsengehalte rothbrauner Absatz von Arsen auf der einen Filterhälfte zeigt. Mittels dieses modificirten Verfahrens konnte Moberger bei Anwendung der zweckmässigsten Zinnchlorürlösung (1+5) und bei  $\frac{1}{4}$ -ständigem Erwärmen im Wasserbade  $\frac{1}{100}$  mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  nachweisen. Die allergeringste Opali-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 61.

2) Durch Pharm. Ztg. 1896, 604.

3) Journ. d. russ. physikal.-chem. Ges. 1895, 254; Pharm. Ztg. 1895, 854.

4) Nord. Farm. Tidskr. 1896, No. 12.

sirung in der Probe giebt sich als rothes Depot auf dem Filter zu erkennen. Dass das Reagens selbst durch Papier filtrirt werden muss, ist klar, weil, wenn sehr wenig Arsen darin ist, dies in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und nicht ohne Filtriren entdeckt wird. Bei solchen winzigen Mengen aber ist, da wiederholte Versuche lehren, dass es längerer Einwirkung des Zinnchlorürs bedarf, um deren Nachweis zu liefern, zweckmässig vom Erwärmen abzusehen, oder man begnügt sich mit momentanem Erwärmen und lässt die Probe dann bei Zimmertemperatur stehen. Wo es sich nicht um den Nachweis minimaler Mengen handelt, kann man die Probe im Wasserbade 15—30 Minuten erwärmen. — Die mit Rücksicht auf die im Deutschen Arzneibuche angegebene Arsenprobe angestellten Versuche ergaben das Resultat, dass arsensaure Verbindungen durch Zinnchlorür ausserordentlich langsam reducirt werden, wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind. Setzt man zu 3 cc Zinnchlorürlösung (1+5) einen Tropfen Lösung von arsensaurem Natrium 1+1000, so tritt innerhalb einer Stunde keine Färbung der Flüssigkeit ein, sondern nur höchst unbedeutende Opalisirung, und erst nach mehreren Stunden nimmt die Opalisirung zu und färbt sich die Flüssigkeit. In diesem Falle würde also das nach dem Deutschen Arzneibuche untersuchte Präparat als nicht arsenhaltig zu betrachten sein. Erwärmt man eine gleiche Probe einige Augenblicke, so tritt dagegen nach 1 Stunde rothbraune Färbung und Opalisirung ein. Setzt man grössere Mengen arsenigsaures Kalium zum Reagens, z. B. 1 Tropfen Liquor Kalii arsenicosi zu 3 cc Zinnchlorürlösung, so färbt sich die Lösung fast augenblicklich dunkel und nach zweistündigem Stehenlassen liefert die Filtration eine arsenfreie Flüssigkeit; eine gleiche Mischung mit 1 Tropfen einer Lösung von Natrium arsenicum giebt nach 2 Stunden filtrirt ein noch stark arsenhaltiges Filtrat, und selbst nach Wiederholung des Filtrirens nach Verlauf von 12 Stunden ist mit dem modificirten Verfahren noch nach weiterem zwölfstündigen Stehen eine Spur von As im Filtrate nachweisbar. Undeutlich wird die Probe des Arzneibuchs, wenn Ferrosulfat neben geringen Mengen arsenigsaurer Salze, z. B. 1+10000 vorhanden ist. Bei noch geringeren Mengen (1+25000 u. s. w.) und bei Natriumarseniatlösung von 1+10000 verhindert vorheriges Erwärmen des Auftreten der Reaction. Versuche, die Reaction mit Zinn und Salzsäure auszuführen, ergaben kein befriedigendes Resultat, indem As dabei nicht völlig ausgefällt wird. Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Probe hat Enell die benutzten Tropfen der Arsenlösung gewogen und den Arsengehalt berechnet. Es ergab sich dabei, dass die Empfindlichkeit der Probe sich auf  $\frac{1}{50000000}$ , somit 5 Mal höher als von Bettendorff selbst angegeben ist, stellt.

Die *Empfindlichkeit des Bettendorff'schen Reagens* ist auch von Moberger<sup>1)</sup> einer Prüfung unterzogen worden. Derselbe fand,

1) Chem. Ztg. 1896, Rep.

dass ein aus 1 Theil Zinnchlorür, 2 Theilen Wasser und 5 Theilen Salzsäure (1,19 spezifisches Gewicht) hergestelltes Reagens noch 0,00001 g Arsen anzeigt.

Die *Prüfung der Solutio Stanni chlorati auf Schwefelsäure* ist von besonderer Wichtigkeit, weil eine geringe Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die sich in der Zinnchlorürlösung nach und nach in  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt, unter Umständen zu groben Täuschungen Veranlassung geben kann, wenn es sich um die Untersuchung von Metallsalzen handelt, welche in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Manche braune Färbung, die für Arsen gehalten wird, rührt von einem ursprünglichen Gehalte der Zinnchlorürlösung an Schwefelsäure her, so dass die Prüfung der letzteren vor Anstellung einer Probe auf As sehr nothwendig erscheint <sup>1)</sup>.

Ein von R. Engel und J. Bernard <sup>2)</sup> angegebenes neues Verfahren zur *Bestimmung von Arsen* beruht darauf, dass die Sauerstoffverbindungen des Elementes in concentrirter salzsaurer Lösung durch unterphosphorige Säure zu metallischem Arsen reducirt werden, welches durch Jodlösung in Gegenwart von genügend Alkalibicarbonat vollständig in arsenige Säure übergeführt wird. Als Indicator dient Stärkelösung.

#### Antimon.

Die *Darstellung des Schlippe'schen Salzes*, des bekannten Ausgangsmateriales zur Gewinnung von Stib. sulfurat. aurantiacum, geschieht nach L. Prunier <sup>3)</sup> auf folgende Weise: Man schmilzt das gereinigte schwarze Schwefelantimon mit dem dritten Theile seines Gewichtes Schwefel, wodurch man eine zum grössten Theile aus  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bestehende Masse erhält:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}_2 = \text{Sb}_2\text{S}_5$ . Diese Schmelze wird gepulvert, in einen Kolben gegeben und unter möglichstem Luftabschluss mit einer Lösung von 2 Th. krystallisirtem Schwefelnatrium in ungefähr 15 Th. Wasser gekocht. Es verbindet sich dabei das Pentasulfid mit dem Natriumsulfid nach folgender Gleichung:  $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 2\text{Na}_2\text{S} + x\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{S} + x\text{H}_2\text{O}$ . Die von dem ungelöst gebliebenen Rückstand abfiltrirte Flüssigkeit wird dann auf die Hälfte des Volumens eingeengt und scheidet nach dem Erkalten das Schlippe'sche Salz aus. Diese von den gebräuchlichen Darstellungsmethoden aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}$  abweichende Vorschrift soll sehr gute Ausbeuten ergeben.

Bezüglich der *Prüfung von Stibium sulfuratum aurantiacum* D. A.-B. machen Gehe u. Co. <sup>4)</sup> darauf aufmerksam, dass man für die Abwesenheit von schwefliger Säure und Schwefelsäure keine Garantie übernehmen kann. Selbst der bestausgewaschene Goldschwefel erleidet bei Licht- und Luftzutritt spurenweise Zersetzung, und es ist demnach erforderlich, den jeweiligen Vorrath von Zeit zu Zeit neu auszuwaschen und vorsichtig zu trocknen, wenn man stets ein revisionsfähiges Präparat besitzen will.

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 18.

2) Compt. rend. 122, 390.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 6.

4) Handelsber. 1896, Apr.

Zur *Prüfung des Kermes minerale*, einer Mischung von Antimontrisulfid mit Antimonoxyd, wie sie in Frankreich noch officinell und in Deutschland unter dem Namen *Stib. sulfuratum rubrum* gebräuchlich ist, auf den *Gehalt an Antimonoxyd* lässt P. Lagüe<sup>1)</sup> 10 g Kermes mit einer Lösung von 10 g Weinsäure in 200 cc Wasser etwa 20 Minuten lang kochen, dann erkalten und filtriren. Das Filter wird mit 1%iger Weinsäurelösung gewaschen bis H<sub>2</sub>S keine Färbung mehr hervorbringt, das Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt und das durch die Weinsäure in Lösung gegangene Antimonoxyd durch H<sub>2</sub>S gefällt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

## Wismuth.

Die *Zusammensetzung und Prüfung von Bismutum subnitricum* wurde von Curtman<sup>2)</sup> wieder aufs Neue erörtert. Derselbe bestimmte vor Allem den Wassergehalt, den Gehalt an Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und den Salpetersäuregehalt verschiedener im Uebrigen reiner Handelspräparate und fand im Durchschnitt bei 120° einen Verlust von 3–5,9%, einen Gehalt von 81–85% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und von 9,9–11,45% NO<sub>3</sub>. Den Gehalt an Salpetersäure ermittelt man nach Curtman am Besten auf folgende Weise: 6,189 g (gleich der Molekulargrösse von NO<sub>3</sub>) des Bism. subnitric. werden in 100 cc Wasser von gewöhnlicher Temperatur suspendirt, einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zugefügt und dann unter fortwährendem Kühlen soviel Normalalkali, bis die rothe Färbung 10 Minuten lang bestehen bleibt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcm. Alkali geben dann, mit 6,189 multiplicirt, die Menge der vorhanden gewesenen NO<sub>3</sub> in Procenten an.

Die Arbeiten von Curtman über die chemische Constitution und die *Prüfung des Bismutum subnitricum* hat L. F. Kebler<sup>3)</sup> einer Nachprüfung unterzogen, welche sich besonders auf die Bestimmung des Wassergehaltes und des Gehaltes an Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezog. Er fand, dass das Wismuthsubnitrat nach 24stündigem Erhitzen auf 100° durchschnittlich 1,15% Wasser verliert, während sich dieser Verlust je nach der Andauer der Erhitzung bei 120° von durchschnittlich 2% bis 3,76% steigerte. Es ergibt sich daraus erstens, dass ein Theil des Wassergehaltes im Bism. subnitric. nur aus anhaftender Feuchtigkeit besteht, und zweitens, dass die Vorschrift des Arzneibuches, nach welcher beim Erhitzen auf 120° der Gewichtsverlust 3–5 Th. betragen soll, nicht ganz einwandfrei ist, so lange nicht gleichzeitig angegeben wird, wie lange diese Erhitzung dauern soll. Auch dürfte es sich empfehlen, neben dem Gehalt an Wismuth denjenigen an Salpetersäure bestimmen zu lassen, da es erwiesenermaassen nicht selten vorkommt, dass die Fabrikanten dem Subnitrat noch Wismuth-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 6.

2) West. Drugg. 1896, 3; Pharm. Ztg. 1896, No. 47.

3) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 8.

hydroxyd zumischen, um den vorgeschriebenen Glührückstand zu erzielen. Die von Curtman seinerzeit angegebene Methode zur Salpetersäurebestimmung hält Kebler nicht für practisch. Er schlägt die folgende vor: Man suspendirt das Subnitrat mit der zehnfachen Menge Wassers in einem weiten Becherglase, fügt Normalkalilauge im Ueberschuss und Phenolphthalein hinzu, kocht den Inhalt des Bechers einmal schnell auf und titirt dann die Kalilauge zurück. Auf diese Weise wurden im Durchschnitt 18,27 %  $\text{NO}_3$  neben 82,02 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  gefunden, was einem Durchschnittsgehalte an  $\text{BiONO}_3\text{H}_2\text{O}$  von 88,63 % entsprechen würde. Ausdrücklich bemerkt sei hierbei, dass Kebler lediglich mit Bismut. subnitr. amerikanischen Ursprunges gearbeitet hat.

Die *antiseptische Wirkung des Wismuthsubnitrats* bespricht Carles<sup>1)</sup>. Dieselbe ist keineswegs eine lediglich mechanische. Die bactericide Wirkung des Präparates wurde schon von Guyon und anderen dargethan; leicht zersetzliche Lösungen halten sich unendlich lange, wenn man ihnen etwas Wismuthsubnitrat zusetzt. Nach Gosselin und Heret ist dasselbe ein ausgezeichnetes Mittel zur Reinigung putrider Wunden. Die innere Wirkung erklärt sich daraus, dass sich das Präparat in Berührung mit Wasser in Wismuthoxyd und Salpetersäure zu spalten sucht. Die Wirkung im Magen besteht darin, dass es zunächst die Magenschleimhaut reinigt, die schleimigen Bestandtheile derselben präcipitirt und dann dort auch seine keimtödtende Kraft entfaltet. Die freigewordene Salpetersäure äussert eine tonische, adstringirende und zugleichzeitig speciell antiseptische Wirkung. In den Eingeweiden setzt sich das Wismuthsubnitrat mit Schwefelwasserstoff zu Wismuthsulfid um, wodurch ein weiterer Theil Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird, welche weiter theilweise in salpetrige Säure, deren antiseptische Wirkung von Girard und Pabst nachgewiesen wird, übergeht. Damit alle diese Reactionen statthaben, muss das Wismuthsubnitrat rein sein und ein möglichst feines Pulver darstellen. Unter solchen Umständen ist es, nach der Ansicht des Verfassers, nicht nöthig, von dem altbewährten Mittel abzusehen und das um so viel theuerere Wismuthsalicylat anzuwenden.

Therapeutische *Ungefährlichkeit des Bismutum subnitricum*. Apotheker H. Hausmann<sup>2)</sup> in Manila theilt mit, dass in den Tropen gegen Dysenterie Einzeldosen von Bismut. subnitricum bis zu 25 g 2 bis 3mal täglich gegeben werden.

*Bismutum phosphoricum solubile* wurde in Dosen von 0,2 bis 0,5 g dreimal täglich mit gutem Erfolge gegen Kindercholera angewendet. Dörffler<sup>3)</sup> empfiehlt zu demselben Zwecke folgende Formel:

1) Archiv cliniques de Bordeaux, Februar 1896 nach British med. Journal 1896, No. 1840, 56.

2) Pharm. Centralh. 1896, p. 638.

3) D. Aerzte-Ztg. 1896, 3.

Bismut. phosph. solubile 1,5—2,0

Aqu. destill. 90,0

Sir. Papaveris q. s. ad 100,0

M. D. S.  $\frac{1}{2}$ —1 stündlich 1 Kinderlöffel voll.

Auch bei acuten Diarrhöen Erwachsener soll eine Mixtur aus 3—4,0 auf 200,0, stündlich genommen, gute Erfolge erreichen lassen. Dargestellt wird dieses wasserlösliche Wismuthpräparat von Karl Raspe in Weissensee bei Berlin.

Eine Methode zur *Darstellung von Bismutum tannicum und salicylic. aus Bismut. phosphoric. solubile* beschrieb W. Lindner<sup>1)</sup>. Fügt man zu einer Lösung von 2 g Bismut. phosphoric. solubile in 100 Th. Wasser eine dünne Tanninlösung, so entsteht ein gelblicher Niederschlag und durch etwa 0,75 g Tannin ist das Wismuth bis auf Spuren ausgefällt. Auf weiteren Zusatz von Tannin aber erscheint dieses nicht etwa frei in der Lösung, sondern wird immer noch von dem Niederschlag aufgenommen, bis etwa 2,0 g hinzugefügt worden sind. Weitere Mengen sind im Filtrat alsdann durch Leimlösung nachzuweisen und dürften bei der Dargreichung zweckmässig vermieden werden. Dieses frisch gefällte Bismut. tannic. ist ein gelblicher, leichter und voluminöser Stoff, welcher an Wirkung das gewöhnliche trockene Pulver wesentlich übertreffen dürfte und in Form einer Schüttelmixtur zu geben wäre. Zur Darstellung derselben könnte folgende Formel dienen:

Rp. Sol. Bismut. phosphoric. solub. 2,0 : 100,0

Tannini 0,75—2,0

Aq. dest. 50,0—100,0

M. D. S.

Auch das bisher benutzte trockene Bismut. salicylic. lässt sich vortheilhaft mit Hilfe von Bismut. phosphoric. solub. ersetzen, denn eine Lösung des letzteren nimmt eine beträchtliche Menge von Salicylsäure auf. Das gewöhnliche Bismut. salicylic. enthält etwa  $\frac{1}{2}$  seines Gewichtes an Salicylsäure und Bismut. phosphoric. solub. etwa 20 % Wismuthoxyd. Fügt man nun zu einer Lösung von 2 g Bismut. phosphoric. solubile in 100 Th. Wasser, die also etwa 0,4 Wismuthoxyd entspricht, 0,2 g Salicylsäure, so entsteht eine Lösung, die ebensoviel Salicylsäure enthält als das gewöhnliche trockene, pulvrige Bismut. salicylic. und dennoch tagelang klar bleibt. Sogar die dreifache Menge von Salicylsäure geht noch in Lösung und erst bei 0,7 g bleibt ein geringer Rückstand. Auf weiteren Zusatz trübt sich dann allerdings die Flüssigkeit unter Abscheidung von Wismuthverbindungen, bei Anwendung von Natr. salicylic. aber kann der Salicylsäuregehalt noch bedeutend erhöht werden. Das letztere Salz löst sich ohne Reaction in der Wismuthlösung, und wenn nicht mehr als 1,5 g davon hinzugefügt werden, so halten sich derartige Flüssigkeiten auch tagelang klar. Die Lösungen von Salicylsäure mit Bismut. phosphoric. solub. reagiren sauer und schmecken nicht

1) Pharm. Ztg. 1896, 470.

unangenehm. Aus denjenigen mit stärkerem Gehalt an Salicylsäure wird diese durch Salzsäure krystallinisch abgeschieden und ist demnach nicht fester gebunden, als im gewöhnlichen Bismut. salicylic. Es ist hier also ein Weg gegeben, das starre Verhältniss zwischen Salicylsäure und Wismuth, wie es in dem gebräuchlichen Bismut. salicylic. vorhanden ist, in weiten Grenzen zu modificiren, wobei dieses gewissermaassen in gelöster, also besonders wirksamer Form erscheint. Ausserdem aber bieten die erwähnten flüssigen Formen von Bismut. tannic. und Bismut. salicylic., welche sich leicht mit den meisten flüssigen Arzneimitteln mischen, manchen naheliegenden Vortheil für die Praxis.

#### Bor.

Untersuchungen H. Jay's <sup>1)</sup> über die *Verbreitung der Borsäure in der Natur* führten zu dem Ergebniss, dass sich die Säure über den grössten Theil der Erde verbreitet findet und die Pflanzen sie überall absorbiren. Der Gehalt der Aschen von Früchten an Borsäure schwankt zwischen 1,5 und 6,4 g pro 1 kg. Von den pflanzlichen Produkten sind am borsäurereichsten die Weine. Die in kleinen Dosen in den Magen von Thieren eingeführte Borsäure wird nicht assimiliert, sondern mit dem Harn ausgeschieden.

Eine sehr unwahrscheinliche *Verunreinigung von krystallisirter Borsäure* wird von Oliviérs <sup>2)</sup> gemeldet. Nach diesem Analytiker sollen die grossen Krystalle, welche im Handel besonders geschätzt werden, durch Bindemittel wie Albumin, Gelatine u. s. w. aus klein krystallinischer Säure hergestellt werden.

### b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

#### Kalium.

Das übliche Verfahren der *Kaliumbestimmung* als Kaliumplatinchlorid kürzt Ch. Fabre <sup>3)</sup> dadurch ab, dass er das Doppelsalz in siedendem Wasser löst, das Platin mittels Magnesium reducirt und dann das in der Flüssigkeit vorhandene Chlor titrirt. Magnesiumpulver, welches erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen ist, wird in kleinen Theilen der etwa 60° warmen Lösung des Doppelchlorids hinzugefügt. Grosser Ueberschuss an Magnesium, zu hohe Temperatur und zu concentrirte Lösungen können zur Bildung von wenig Magnesiumoxychlorid führen. Man setzt unter solchen Umständen zweckmässig am Ende der Operation einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, filtrirt, versetzt mit einem geringen Ueberschusse von reinem gefällten Calciumcarbonat, dann mit Kaliumchromat und titrirt mit  $\frac{1}{10}$  Silberlösung.

*Zur Prüfung von Kalium jodatum und anderen Jodiden*

1) Compt. rend. 121, 896.

2) Bullet. commercial 1896.

3) Chem. Ztg. 1896, 502.

schreibt die französische Pharmakopoe Titration mit Silbernitrat vor. L. Prunier<sup>1)</sup> hat die Grenzzahlen für verschiedene Jodide bei der Titration mit Silbernitrat festgestellt. Folgende Tabelle enthält die Resultate seiner Untersuchungen:

je 1 g	geben mit ? g AgNO <sub>3</sub>	? g AgJ
Kalium jodatum . . . . .	1,025	1,414
Natrium jodatum . . . . .	1,132	1,566
Calcium jodatum . . . . .	1,152	1,600
Ammonium jodatum . . . . .	1,170	1,620
Magnesium jodatum . . . . .	1,210	1,690
Lithium jodatum . . . . .	1,269	1,770

Diese Zahlen beziehen sich auf chemisch reine Jodide und geben jedenfalls von Anfang an einen Anhalt zur Beurtheilung der vorliegenden Verbindung. Sind Metalle bezw. Metalloide von niedrigerem Molekulargewicht gleichzeitig vorhanden, so dürfen die durch Titration erzielten Resultate nicht maassgebend sein. Bei Lithium jodatum jedoch, einer Verbindung des Metalles mit dem leichtesten Atomgewicht mit dem in dieser Beziehung schwersten Halogene, lässt die Titration mittels Silbernitrat eine nach jeder Richtung hin maassgebende Beurtheilung auf die Reinheit des Salzes zu.

Das *Rothwerden von Jodkaliumlösungen* geht nach Carles<sup>2)</sup> um so schneller vor sich, je reiner das zur Lösung verwendete Jodkalium war, da die in weniger reinem Salz enthaltenen Carbonate das durch den Einfluss des Lichtes, des Luftsauerstoffes u. s. w. in Freiheit gesetzte Jod sofort wieder zu binden vermögen. Da es aber unstatthaft ist, ein Kaliumjodid mit mehr als etwa 0,1 % Carbonat zu verwenden, schlägt Carles vor, den Jodkaliumlösungen 0,5 % Natriumthiosulfat (auf das Jodkalium berechnet) zuzusetzen. Ein solcher Zusatz ist für die Patienten vollständig unschädlich und bietet für alle Betheiligten den Vortheil, dass Beanstandungen, deren Grund dem Laien kaum zu erklären ist, vermieden werden.

*Ueber Liquor Kalii arsenicosi.* Die zweckmässigste Darstellung und die verschiedenen Mittel zur Conservirung der Solutio Fowleri, eine Frage, die schon oft erörtert, aber noch nicht zum Abschluss gebracht worden ist, studirte Benyšek<sup>3)</sup> neuerdings. Danach sind die Angaben von Feuer<sup>4)</sup>, dass Luft- und Lichtzutritt die Haltbarkeit des Liquors nicht wesentlich beeinflussen und dass ein Zusatz von Alkohol keine besonders conservirende Wirkung ausübt, nicht mehr als richtig anzuerkennen.

In Uebereinstimmung mit Feuer (l. c.) empfiehlt Benyšek die Anwendung eines neutralen Liquor Kalii arsenicosi an Stelle

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 7.  
1896, 2.

3) Pharm. Post 1896, No. 14.

2) Rép. de Pharm.  
4) Pharm. Ztg. 1895, 71.



des üblichen alkalischen Präparates, und zwar mit einem Zusatz von 10 % Alkohol. Noch besser haben sich nach seinen Versuchen die Angaben von Lonne <sup>1)</sup> bewährt, nach welchem man einen haltbaren Liquor Kalii arsenicosi auf folgende Weise herstellt: „1 g Arsenigsäureanhydrid löse man durch Erhitzen in 10 cc Normalkalilösung, füge nach dem Erkalten 40 g Aq. destill., 10 cc Normalsalzsäure und 15 g Melissenspiritus oder anderen Spiritus hinzu und bringe dann mit Aq. destill. auf das Gesamtgewicht von 100 g.“

Eine einfache *Darstellung von Liquor Kalii arsenicosi* ist folgende: Man schüttelt 10 g arsenige Säure mit 145 cc Normalkalilauge, filtrirt und setzt 813 g Wasser und 30 g Spiritus Meliss. zu. Das Präparat soll stets von absoluter Gleichmässigkeit sein <sup>2)</sup>.

Mittheilung über die *Darstellung von Kalium chloricum durch Elektrolyse* in einem grossen Alkaliwerke in der Nähe des Niagarafalles <sup>3)</sup>.

#### Natrium.

Die *Werthbestimmung des Borax* hat J. G. Heid <sup>4)</sup> zum Gegenstande sorgfältiger Untersuchungen gemacht.

Eine *Verwechselung von Natrium bicarbonicum mit Baryumsalz* <sup>5)</sup>, welche einen Todesfall zur Folge hatte, fand im Rheinlande statt.

#### Ammonium.

*Ammoniumchlorid.* Rump und Lehnern <sup>6)</sup> weisen darauf hin, dass fast alle Handelssorten von chemisch reinem Salmiak in gelöstem Zustande schon nach sehr kurzer Zeit sauer reagiren und dass die Forderung der Pharmakopöe, nach welcher die wässrige Lösung neutral reagiren soll, nur bedingungsweise zu erfüllen sei. (Die Angaben des Arzneibuches sind richtig, und man kann sehr wohl von einem neutral reagirenden Salze sprechen, wenn dessen Lösung auch sehr schnell sauer wird. Immerhin aber ist im Interesse der Praxis zu wünschen, dass der Wortlaut der Prüfungsvorschriften für Ammon. chlorat. dahin geändert wird, dass dasselbe, frisch gelöst, Lakmuspapier nicht sofort röthen soll.)

*Haltbares Ammonium jodatum* stellt man nach einer Notiz im Chem. and Drugg. dar, indem man an Stelle des sonst gebräuchlichen Zusatzes von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat beim Eindampfen der Lösung 0,3% Kaliumcarbonat zusetzt. Dasselbe ist beständiger als die Ammoniumsalze, bewirkt eine längere Haltbarkeit des Ammoniumjodids und dürfte dessen Brauchbarkeit kaum beeinträchtigen.

Zur *Prüfung von Ammonium carbonicum* hat A. Partheil <sup>7)</sup>

1) Pharm. Ztg. 1894, No. 10.

2) Pharm. Post 1896, No. 1.

3) Pharm. Ztg. 1896, No. 84.

4) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896,

No. 22.

5) Pharm. Centralh. 1896, 401.

6) Pharm. Ztg. 1896, 535.

7) Apoth. Ztg. 1896, No. 83.

die Bestimmung des Ammoniakgehaltes empfohlen, nachdem es sich erwiesen hatte, dass das officinelle Hirschhornsalz 31 %  $\text{NH}_3$  enthält, während in dem bei der Zersetzung desselben an der Luft sich bildenden Bicarbonat nur 23 % gefunden wurden. Etwa 2 g einer Durchschnittsprobe des Salzes werden genau abgewogen, in 50 cc Normal-Salzsäure gelöst, und der Ueberschuss der Säure wird mit Norm.-Kalilauge zurücktitriert.

#### Calcium.

Die Beschaffenheit des von den Apothekern dispensirten Schwefelcalciums wurde von E. D. Campbell und H. H. Waters<sup>1)</sup> besprochen. Dies Thema erscheint um so zeitgemässer, als hauptsächlich im Handel die verschiedensten Anforderungen in Betreff des Gehaltes und der Farbe an das genannte Präparat gestellt werden. Zur Ermittlung des Gehaltes an  $\text{CaS}$  giebt man 1,8 g in eine 500 cc haltige Flasche, fügt 20 cc einer 20 %ig. Natriumcarbonatlösung zu, erhitzt die Lösung bis gerade unter den Siedepunkt auf zehn Minuten, kühlt ab, verdünnt bis zu 500 cc und lässt absetzen; man zieht alsdann 50 cc dieser Lösung ab, verdünnt sie mit 7–800 cc Wasser, fügt einige Tropfen Stärkelösung zu, dann 10 cc Salzsäure und titriert dann diese Mischung mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung bis zur Endreaction. — Eine andere Methode besteht darin, dass man 0,180 g des zu prüfenden Musters in eine 700–800 cc haltige Flasche einträgt, dann 10 cc Salzsäure zufügt und titriert. 1 cc Jodlösung muss 2 % Calciumsulfid entsprechen. — Die Verfasser untersuchten im ganzen 35 theils sehr alte und einige darunter auch blassgrüne Muster. Neun ergaben einen zwischen 15 und 25 % schwankenden Procentsatz, zehn schwankten zwischen 25 und 35 %, sieben zwischen 35 und 40 %, fünf zwischen 40 und 45 %, je eins zeigte 55 bzw. 53 und 64, eins 92 %.

#### Baryum.

Glading hatte angegeben, dass man zur Fällung von Baryumsulfat mittels Chlorbaryum die Lösung der letzteren sehr langsam (1 Tropfen in der Sekunde) zusetzen müsse, weil sonst grosse Fehler durch Zurückhalten von  $\text{BaCl}_2$  im  $\text{BaSO}_4$  entstünden. G. Lunge<sup>2)</sup> hat eine Anzahl von Bestimmungen in dieser Weise und eine andere Anzahl in gewöhnlicher Ausführung, d. h. so, dass die heisse Chlorbaryumlösung unter Umrühren mit einem Glasstabe in grösseren Portionen zugesetzt wurde, ausführen lassen. Beide Methoden liefern gleiche Resultate für alle practischen Zwecke.

R. Fresenius und E. Hintz<sup>3)</sup> berichten über die Löslichkeitsverhältnisse des Baryumsulfats. Darnach löst sich 1 Theil Baryumsulfat in statu nascendi in etwa 100 000 Theilen Wasser.

1) Americ. Druggist 1895, Vol. XXVII, No. 9, 285.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 463.

3) ebenda 258.

Die Löslichkeit wird wesentlich vermindert, wenn das Wasser Chlorbaryum oder freie Schwefelsäure enthält. — In einer 8 %igen Salmiaklösung löst sich  $\text{BaSO}_4$  in statu nascendi in 10000 Theilen. Auch hier wird durch Gegenwart von Chlorbaryum und besonders von Schwefelsäure die Löslichkeit wesentlich vermindert, im letztern Falle auf etwa 1:400000. Grosse Mengen Salmiak verhindern also die Ausfällung von Baryt durch Schwefelsäure, welche ja stets im Ueberschusse zugesetzt wird, nicht. In einer 2—3 %igen Chlornatriumlösung betrug die Löslichkeit 1:22000. Auch hier wirkt die Gegenwart von Chlorbaryum oder von Schwefelsäure ganz erheblich herabsetzend auf das Löslichkeitsvermögen. — In 7 bis 8 %ig. Salpetersäure betrug die Löslichkeit etwa 1:7300. Chlorbaryum wirkt herabsetzend auf etwa 1:33000, Schwefelsäure auf etwa 1:400000. Es kann daher aus einer Lösung mit freier Salpetersäure Baryt (so gut wie) vollständig durch überschüssige Schwefelsäure gefällt werden, Schwefelsäure dagegen viel weniger vollständig durch überschüssiges Chlorbaryum. Ebenso verhält sich Salzsäure hinsichtlich der Barytfällung durch überschüssige Schwefelsäure, während bei der Ausfällung von Schwefelsäure durch überschüssiges Chlorbaryum aus etwa 10 %iger Salzsäure mit der Thatsache zu rechnen ist, dass in 100 cc Filtrat etwa 1 mg  $\text{BaSO}_4$  gelöst bleibt.

*Baryum chloratum* <sup>1)</sup> wurde früher bei Syphilis, Scrophulose etc. innerlich und äusserlich benutzt, seiner starken Giftwirkung wegen aber aufgegeben. Dieckerhoff <sup>2)</sup> wendet das Chlorbaryum bei Kolik der Pferde an; seine Erfahrungen werden durch Brass <sup>3)</sup> und Möhring <sup>4)</sup> bestätigt. Die Gabe ist für den innerlichen Gebrauch je nach der Grösse des Thieres auf 6 bis 12 g des Mittels zu bemessen; weit vortheilhafter ist die Einspritzung in die Vena jugularis, mittels welcher je nach Schlag und Grösse der Thiere 0,5 bis 0,75 bis 1 bis 1,3 g des Präparates, in 10 cc Wasser gelöst, verabreicht werden.

Anwendungsformen sind:

Innerlich:

Rp. Baryi chlorati . . . 6—10 g

Natrii chlorati . . . 100 „

Farinae secalis q. s. ut. f. bolus,

Auf einmal zu geben.

Intravenöse Einspritzung:

Rp. Baryi chlorati . . . 0,5—1 g

Aquae destillat. . . . 10 „

### Magnesium.

Eine Verunreinigung von *Magnesium carbonicum* mit viel Calciumcarbonat beobachtete O. Chiappe <sup>5)</sup>.

1) Pharmac. Centralh. 1896, 108.  
schrift 1895, No. 28.

3) ebenda No. 38.

2) Berlin. thierärztl. Wochen-  
4) ebenda No. 40.

5) Bolletino L'Orosi Juli 1895, 231.

*Magnesia usta.* Die im Handel erhältlichen Fabrikate entsprechen, wie Gehe u. Co.<sup>1)</sup> mittheilen, nicht allen Anforderungen, die von den Abnehmern gestellt werden. Zum Theil sind sie eisenhaltig, vereinzelt auch thonerdehaltig und daher in verdünnter Essigsäure nicht absolut blank löslich, zum Theil sind sie wohl eisenfrei, enthalten aber nicht unerhebliche Chloridspuren. Eine Prüfung auf Chlorid ist allerdings im Arzneibuche nicht vorgesehen, wird aber nicht selten und auch mit einer gewissen Berechtigung vom Carbonat aus, wo sie vorhanden ist, auf das Oxyd übertragen.

*Uebermangansaures Magnesium* wurde von E. Merck<sup>2)</sup> neu dargestellt. Es hat die Formel  $Mg(MnO_4)_2 + 6H_2O$  und bildet krümelige, blauschwarze Krystalle, die in Wasser leicht und vollkommen löslich sind. Es besitzt eine ähnliche oxydierende Wirkung wie das bereits bekannte Calciumsalz  $Ca(MnO_4)_2 + 5H_2O$ .

*Magnesium sulfurosum*<sup>3)</sup>,  $MgSO_3$ ; weisses, krystallinisches Pulver, das sich in Wasser sehr schwer löst, in verdünnten Säuren aber unter Entwicklung von schwefliger Säure leicht löslich ist. Es besitzt antiseptische Eigenschaften, deren sich R. B. Martin<sup>4)</sup> zur Bekämpfung der Diphtherie bediente.

#### Aluminium.

Zur Werthbestimmung von *Alaun und Zincum sulfuricum* hat Vitali<sup>5)</sup> die Titration derselben mit Natronlauge und Phenolphthalein empfohlen. Die Formel, nach welcher die Reaction verläuft, lautet:  $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O + 6NaOH = 2Al(OH)_3 + K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 24H_2O$ . Es entspricht also jeder Kubikcentimeter Normal-Aetznatronlösung: 0,158 g krystallisirtem Alaun, 0,026 g Aluminiumhydroxyd, 0,017 g Aluminiumoxyd, 0,009 g Aluminium. Auch andere Aluminiumsalze kann man auf diese Weise titriren, wenn sie nur keine freie Säure oder ein durch Natron fällbares Metall enthalten. — In gleichem Sinne kann man die Methode bei den Zinksalzen anwenden:  $ZnSO_4 + 7H_2O + 2NaOH = Na_2SO_4 + Zn(OH)_2 + 7H_2O$ . 1 cc Normal-Aetznatronlösung entspricht dabei 0,1435 Zinksulfat.

Die Constitution der *borsauren Thonerde*, wie man sie durch Zersetzung von Boraxlösungen mit Alaun erhält, ermittelte Martenson<sup>6)</sup>. Er fand, dass das bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschene Salz basisches Aluminiumborat ist, dass dieses sich aber bei fernerer Behandlung mit Wasser unter Verlust von Borsäure weiter zersetzt.

#### Eisen.

*Ueber die Prüfung von Ferrum pulveratum auf Arsenik* berichtete Henrick Enell<sup>7)</sup> wie folgt:

1) Handelsber. 1896. April.

2) Ber. 1896, 57.

3) Ber. von E. Merck, 1896.

4) The Lancet 1895, Febr. 9.

5) Giorn. di Farm. 1896, 194.

6) Pharmac. Zeitsg. 1896, 109.

7) Nordisk Farm. Tidsskr. 1896, 233.

Die Prüfung von *Ferrum pulveratum* auf Arsenik mit Bettendorff's Reagens nach vorheriger angemessener Behandlung und Destillation mit Chlornatrium, Schwefelsäure und Ferrosulfat ist wegen ihrer zu grossen Schärfe nicht zu gebrauchen, da man schon mit 0,1 g Eisenpulver ein positives Resultat bekommt.

Die neuesten Pharmakopoen (Norw., Helv., Ital.) prüfen Eisenpulver mit dem Marsh'schen Apparat durch Anzünden des entweichenden Arsenwasserstoffes und Vorhalten kalten Porcellans, um Arsenflecke zu erhalten. Man scheint gegenwärtig allgemein die schon von Wöhler festgestellte Thatsache vergessen zu haben, dass aus Eisen- und Salz- oder Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas überhaupt kein Arsen enthält.

Das Deutsche Arzneibuch benutzte früher die nämliche Prüfungsmethode, lässt aber jetzt 0,2 g Eisenpulver und 0,2 Kaliumchlorat in 2 cc 25 %ig. Salzsäure erwärmen, bis jeder Chlorgeruch verschwunden ist, und schreibt vor, dass 1 cc des Filtrates mit 3 cc Zinnchlorürlösung innerhalb einer Stunde keine Arsenreaction geben darf. Diese Prüfungsvorschrift hat denselben Fehler, den das Arzneibuch bei der Prüfung von Wismuth mit Bettendorff's Reagens begeht, und ausserdem noch zwei andere:

1. die Kaliumchloratmenge ist zu gross, so dass das gebildete Kaliumchlorid bei Anwendung des Reagens ausgefällt wird;
2. die zu der Probe vorgeschriebene Eisenmenge ist zu gross, wodurch die bei der Reaction entstehende grüne Farbe des Eisenchlorürs in hohem Grade störend wirkt.

Man vermeidet diese Uebelstände des Verfahrens des Arzneibuches, wenn man in folgender Weise zu Werke geht:

Man löst 0,5 *Ferrum pulveratum* in 25 %ig. Salzsäure, filtrirt (da Dekanthiren nicht ausreicht) durch wenig in ein Trichterrohr eingedrückte Gaze und spült mit wenig Salzsäure ab, erwärmt dann einschliesslich der Gaze mit einer Mischung von 1 cc 25 %ig. Salzsäure und 0,1 g Kaliumchlorat, filtrirt nach dem Verschwinden des Cl-Geruches und erwärmt das Filtrat 30 Minuten im Wasserbade mit 3 cc Zinnchlorürlösung 1 + 5. Die Probe darf weder rothbraun noch dunkelbraun gefärbt werden, wenn man sie 15 bis 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt.

Eine weitere Frist darf man nicht setzen, da bei diesem Verfahren nach mehrstündigem Stehenlassen Eisenpulver, das, nach der Vorschrift des D. A.-B. geprüft, keine Arsenreaction giebt, eine rothbraune Färbung und Opalisirung der Flüssigkeit hervorruft, die nach Filtriren einen nicht geringen rothbraunen Rückstand auf dem Filter hinterlässt.

Man darf die Empfindlichkeit der Reaction nicht weiter treiben, weil fast jedes *Ferrum pulveratum* Eisenarsenid enthält und weil dieses wahrscheinlich auch im Magensaft nicht zersetzt wird. Wie schwer diese Verbindung auch durch eingreifende chemische Proceduren sich trennt, das geht auch aus Versuchen Enell's hervor, nach denen weder Schmelzen mit Kaliumnitrat, noch Erhitzen mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und

Chlornatrium darauf einwirken. Beim Schmelzen mit Salpeter und Natron gehen nur ganz unbedeutende Arsenmengen in die Schmelze über.

*Ferrum bromatum* erhält man nach folgender Vorschrift: 10 Th. Brom, 5 Th. Eisenpulver, 45 Th. Wasser. Brom und Wasser werden in einem geeigneten Gefässe (Glaskolben) abgewogen und das Eisenpulver allmählich in kleinen Portionen unter Abkühlung eingetragen, um eine stürmische Bromgasentwicklung zu vermeiden; das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die rothbraune Farbe in eine blassgrüne übergegangen ist. Dann filtrirt man und dampft zur Trockne ein, zerreibt das erhaltene Salz und setzt es dem Sonnenlichte so lange aus, bis es eine weissliche Farbe angenommen hat <sup>1)</sup>.

Zum *Nachweis des Eisenchlorids* in wässrigen Lösungen lässt sich nach Apéry <sup>2)</sup> folgende merkwürdige Eigenschaft desselben verwerthen. Beim Erhitzen einer sehr verdünnten Lösung des Körpers färbt sich dieselbe goldgelb. Bei Zusatz von 1—2 Tropfen Eisenchlorid zu so viel Wasser, dass die Lösung noch farblos ist, und beim Erhitzen des oberen Theiles der Röhre, in welchem die Lösung sich befindet, bemerkt man eine gelbliche Färbung. Diese Reaction ist bei weniger als einem Gehalt von  $\frac{1}{5000}$  empfindlich.

#### Uran.

*Uranium nitricum* ist von Samuel West <sup>3)</sup> mit gewissem Erfolg bei Diabetes mellitus angewendet worden. Man kann 0,6 bis 0,9 bis 1,2 g Urannitrat täglich dreimal ohne Nachtheil geben.

Die vereinigten Chininfabriken von Zimmer & Co. <sup>4)</sup> in Frankfurt stellen das *Uranylfluorid-Fluorammonium*  $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{F}$  als einen billigeren Ersatz des durch Röntgen's Entdeckung so viel gebrauchten Baryumplatincyans her. Dasselbe soll zur Darstellung der nöthigen Schirme wesentlich empfehlenswerther wie das erstgenannte Salz sein und die Expositionsdauer ganz ausserordentlich abkürzen. Ihre Herstellung wird folgendermaassen vorgenommen: Man überzieht eine Glas- oder durchsichtige Celluloidplatte mit einer dünnen Schicht geschmolzenen Paraffins und überpudert sie möglichst gleichmässig mittels eines kleinen Siebes mit dem Urandoppelsalz, welches nach dem Erkalten des Paraffins fest daran haften bleibt.

#### Zink.

Die *Prüfung von Zinkoxyd* behandelte eine Arbeit, in welcher ausgeführt wurde, dass die vom D. A.-B. vorgeschriebene Methode zur Erkennung eines Bleigehaltes nur dann sichere Resultate liefert, wenn die Fällung durch Schwefelwasserstoffwasser in sehr stark ammoniakalischer essigsaurer Lösung vorgenommen wird <sup>5)</sup>.

1) Südd. Apoth. Ztg. 1896, No. 65.

3) Brit. med. Journ. 1895, II, 467.

5) Pharm. Ztg. 1896, No. 98.

2) Bull. Soc. Chim. 15, 979.

4) Pharm. Centralh. 1896, 720.

Die Auffindung von Gold im Zinkoxyd<sup>1)</sup> beruht nach Aufrecht<sup>2)</sup> auf Irrtum.

Die *Dissociation des Zinkchlorids durch Wasser* untersuchte Perrot<sup>3)</sup>. Beim Lösen von zinkoxydfreiem Chlorzink in Wasser wurde von ihm die Bildung eines Niederschlages von der Zusammensetzung  $\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  beobachtet. Verfasser fand, dass bei Anwendung von 100 Molekül Wasser sich 3,25 % Oxychlorid, bei 75 Molekül ebensoviel, bei 50 Molekül 3 % und bei 25 Molekül sich 2,60 % Oxychlorid bilden. Bei ca. 75 Molekül Wasser ist also bezüglich der Bildung des Oxychlorids ein Gleichgewichtszustand erreicht; bei Zusatz von mehr Wasser bildet sich kein Oxychlorid weiter.

#### Quecksilber.

Die *Einwirkung von Eisenchlorid auf metallisches Quecksilber* war von Laurenz<sup>4)</sup> zur Ausarbeitung einer Methode zur bequemen Darstellung von Quecksilbersalbe benutzt worden. P. Süss<sup>5)</sup> hat sich nun die Aufgabe gestellt, die Ursachen der Extinktion von Quecksilber durch Eisenchlorid festzustellen und bei seinen Versuchen gefunden, dass sich auf den Quecksilberkügelchen Calomel bildet und zwar wahrscheinlich nach folgender Gleichung:  $2\text{Hg} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{Cl}_4 + 2\text{HCl}$  und  $\text{Hg}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Da sich aus dem so gebildeten Calomel im Laufe der Zeit jedenfalls auch mehr oder weniger Sublimat bilden wird, so warnt Verfasser vor der Anwendung des Laurenz'schen Verfahrens zur Herstellung von Quecksilbersalbe, giebt aber gleichzeitig zu bedenken, ob sich das erwähnte Verhalten des Eisenchlorids zu Quecksilber nicht zur fabrikmässigen Gewinnung von Calomel verwerthen liesse.

Die *Bestimmung von Quecksilbersalzen mittels Natriumsuperoxyds* lässt sich nach Schuyten<sup>6)</sup> darauf gründen, dass verschiedene Quecksilbersalze durch das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zu metallischem Quecksilber reducirt werden. Man übergiesst in einer Porcellanschale eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz mit einer genügenden Menge Wasser und trägt so lange  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ein, bis dasselbe keinen Niederschlag mehr hervorruft. Man bedeckt dann die Schale mit einem mit rechtwinklig gebogenem Rohre versehenen Trichter und erwärmt gelinde, bis sich in dem Rohre Dämpfe condensiren. Dann lässt man wieder erkalten, spült den Trichter gut ab, filtrirt das ausgeschiedene Quecksilber ab, trocknet im Exsiccator und wägt. Es lässt sich auf diese Weise der Quecksilbergehalt von Quecksilbersulfat, -Nitrat, -Oxyd und -Sublimat leicht und ziemlich genau ermitteln.

Die *Einwirkung von Alkohol und Wärme auf Hydrargyrum*

1) Pharm. Ztg. 1896, 698.

2) ebenda.

3) Bull. Soc. Chim.

1895, 975.

4) Pharm. Ztg. 1895, No. 86.

5) Pharm. Centralh.

1896, 547.

6) Chem.-Ztg. 1896, 239.

*jodatum flavum* studirte Francois<sup>1)</sup> im Anschluss an seine Arbeiten über die Zersetzung des Quecksilberjodürs durch Phenol und Anilin. Er fand, dass auch durch den Alkohol aus dem Quecksilberjodür nach und nach Quecksilber metallisch abgeschieden und andererseits Quecksilberjodid gebildet wird, so dass sich das Auswaschen des Präparates mittels Alkohols nicht empfiehlt. Ebenso zersetzt sich das Salz beim Erhitzen. Beim Schmelzen scheidet sich bereits metallisches Quecksilber ab, doch wird diese Zersetzung aufgehoben, wenn man das Salz vorher mit mindestens der doppelten Menge von Quecksilberjodid mischt. Jedenfalls kann man nach Francois' Untersuchungen von einem bestimmten Schmelz- oder Siedepunct des Quecksilberjodürs nicht sprechen.

Die *Constitution des Hydrargyrum praecipitatum album* machte W. Schieber<sup>2)</sup> zum Gegenstand seiner Untersuchungen.

*Hydrargyrum silico-hydrofluoricum*, kieselfluorwasserstoffsäures Quecksilber, wurde in der Biolog. Gesellschaft in Paris von Hallion, Lefranc und Poupinel<sup>3)</sup> als sehr wirksames Wund-antisepticum empfohlen. Es soll doppelt so stark bakterientödtende Wirkung besitzen wie Sublimat, aber bedeutend weniger giftig sein. Am besten braucht man wässrige Lösungen 1:1000 oder Vaselinealben 1:2000. Wir fügen dem hinzu, dass es zwei kieselfluorwasserstoffsäure Verbindungen giebt, die hier in Betracht kommen können: Quecksilbersiliciumfluorür,  $\text{Hg}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , entsteht durch Digeriren von frisch gefälltem  $\text{Hg}_2\text{O}$  oder  $\text{Hg}_2\text{CO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und bildet wasserhelle, prismatische Krystalle. Dieses Salz ist jedenfalls das oben gemeinte. Quecksilbersiliciumfluorid,  $\text{HgSiF}_6 \cdot \text{HgO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wird beim Abdampfen der Lösung von  $\text{HgO}$  in  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  in kleinen, blassgelben Nadeln erhalten, die sich aber schon beim Auflösen in Wasser zum Theil zersetzen.

*Kaliumquecksilberhyposulfit* wurde zuerst von Dreser<sup>4)</sup> dargestellt und gehört unter die das Eiweiss nicht fällenden Quecksilberverbindungen. Durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in Kaliumhyposulfitlösungen erhält man weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle von der Formel  $3\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 + 5\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Das Salz ist Warmblütlern gegenüber ebenso giftig wie Sublimat, doch tritt die Giftwirkung erst viel langsamer ein. Rille<sup>5)</sup> hat das Präparat in Form von subcutanen Injectionen gegen Syphilis mit Erfolg angewendet. Er benutzte eine Lösung von 0,25 Hydrarg. Kal. hyposulfuros. in 10,0 Aq. dest. und injicirte täglich eine Pravazspritze davon.

Ueber das Verhalten zwischen *Antipyrin* und *Calomel* veröffentlichte H. Werner<sup>6)</sup> die Resultate seiner Untersuchungen. Die Reaction zwischen den beiden Arzneimitteln, deren Unverträglichkeit bekannt ist, dürfte etwa nach folgender Gleichung vor sich gehen:

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 5; Pharm. Ztg. 1896, 230.

2) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1896, 13.

3) Rép. de Pharm.

1896, 124; Pharm. Ztg. 1896, 195.

4) Pharm. Ztg. 1894, No. 16.

5) Wiener med. Presse 1896, 3.

6) Pharm. Ztg. 1896, No. 47.





Es ergibt sich daraus die Bildung von Sublimat im Magensaft, und zwar ist die Menge desselben bei Annahme der gebräuchlichsten Dosen von Antipyrin und Calomel nach quantitativen Bestimmungen Werner's so gross, dass die vom D. A.-B. aufgenommene Maximaldosis beträchtlich überschritten wird, woraus die Gefährlichkeit des Gebrauches der angegebenen Mischung zur Genüge erklärt sein dürfte.

### 3. Organische Verbindungen.

#### 1. Methanderivate.

##### a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

Nach Versuchen von Uno Collan<sup>1)</sup> gehen 89—99 % des Schwefelgehaltes im *Leuchtgas* bei der Verbrennung in schweflige Säure über. Collan leitete die Verbrennungsproducte der leuchtenden, wie auch der nicht leuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners in eine Chromsäurelösung und titrirte nach dem Versuche die nicht reducirte Chromsäure zurück, ausserdem wurde die gebildete Schwefelsäure mittels Chlorbaryum gewichtsanalytisch bestimmt. Die Befunde früherer Bearbeiter dieser Frage, welche eine Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure und nur zum geringen Antheile zu schwefliger Säure annehmen, führt Collan auf eine gemeinsame Fehlerquelle zurück, indem die schweflige Säure bei ihrer Absorption durch alkalische Lösungen in Schwefelsäure überging und sich so der directen Bestimmung entzog.

Eine kritische Studie über die in Deutschland gebräuchlichen *Vaselinarten des Handels* veröffentlichte F. Miehe<sup>2)</sup>. Er empfiehlt zur Prüfung derselben die nachstehende von ihm als practisch erprobten Methoden: 2 g Vaseline in 5 g Chloroform gelöst und mit 10 cc Wasser kräftig durchgeschüttelt werden durch 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht verändert und geben nach Zusatz von 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge eine kräftige Rothfärbung, wodurch einerseits die Abwesenheit von Alkali, andererseits absolute Säurefreiheit festgestellt ist. — 10 g Vaseline werden mit 10 g Wasser im Wasserbade unter Umrühren eine Viertelstunde lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird das abgegossene Wasser, welches völlig neutral reagirt und mit Chlorbaryum keine Reaction auf Schwefelsäure giebt, auf einem Uhrglase eingedampft, wobei nur ein unwägbarer Rückstand hinterbleibt. — Vaseline wird durch Schwefelsäure (98 %ig) im Wasserbade gebräunt, verwendet man aber eine schwächere (73 %ige) Säure, so findet keine Einwirkung statt, und

1) Hygien. Rundsch. 1895, 1140; durch Pharm. Centralh. 1896, 30.

2) Apoth.-Ztg. 1896, 64.

wird die Säure nur dann verändert, gebräunt, wenn ein schlecht gereinigtes Präparat (z. B. Vaselineum ad usum technic.) vorliegt. Man verfährt am besten folgendermaassen: 10 g Vaseline werden im Wasserbade geschmolzen und 50 Tropfen einer 73 %igen Schwefelsäure zugesetzt. Man erhitzt nun unter Umrühren eine Viertelstunde im Wasserbade. Bei reinem Vaseline wird die Schwefelsäure kaum verändert, es bildet sich weder ein dunkler Ring an der Berührungsstelle der beiden Zonen, wenn man die Säure absetzen lässt, noch ist die Säure braun gefärbt. — 10 g Vaseline werden im Wasserbade geschmolzen und mit 5 Tropfen einer 2 % frisch bereiteten Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren eine Viertelstunde lang im Wasserbade erhitzt. Liegt reines Vaseline vor, so ist die Kaliumpermanganatlösung auch nach 15 Minuten noch kräftig roth gefärbt, unreine Fabrikate entfärben Kaliumpermanganat sehr schnell. — 5 g Vaseline werden mit 5 g kohlensaurem Natron und 25 g Wasser im Wasserbade eine halbe Stunde lang unter Umrühren erhitzt, nach dem Erkalten die wässrige Lösung abgossen und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Die Flüssigkeit bleibt klar, wenn weder Harze noch Fettsäuren vorhanden waren.

Zum *Nachweis vegetabilischer Oele in Mineralölen* benutzt de la Royère<sup>1)</sup> ihren Gehalt an freien Säuren, welcher durch Alkali entfärbte wässrige Fuchsinlösung röthet. Liegt ein Mineralöl vor, welches notorisch neutral ist und dennoch die alkalische Fuchsinlösung (0,5 Fuchsin auf 500 Wasser, durch Zuträufeln 3 %ig. NaOH genau entfärbt) röthet, so ist der Verdacht eines Zusatzes von vegetabilischem Oel gerechtfertigt. Da aber von mehreren Analytikern die Anwesenheit freier Säuren sehr verschiedener Abstammung in den Mineralölen nachgewiesen ist, und

zwar in Mengen, die  $0,4-6,4 \text{ cc } \frac{n}{10}$  Alkali pro 100 cc äquivalent

sind, so ist dieses Reagens unzuverlässig. Dazu kommt noch, dass viele Oele die Neigung zeigen, unter dem Einflusse atmosphärischen Sauerstoffs Säuren zu bilden; und endlich werden den Mineralölen absichtlich Alkali oder alkalische Erdseifen zugesetzt, um sie zu verdicken. Im letzten Falle würden auch die freien Säuren von dem freien Alkali gebunden und würden, besonders auch wegen der alkalischen Lösung, ohne Einfluss auf die entfärbte Fuchsinlösung bleiben. — Verf. weist einen solchen Zusatz von Seife durch eine Congorothlösung nach, die durch sehr verdünnte HCl violettroth gefärbt ist. Wird die Säure durch Seife gebunden, so erscheint die Lösung roth, in der ursprünglichen Farbe der Congorothlösung.

*Verfahren zur Reinigung von Mineralölen* von A. Wendtland in Berlin. (D. R.-P. No. 85000.) Bei Rohparaffinen und den durch die Behandlung mit Schwefelsäure theilweise oxydirten

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 6 ser. T. III S. 16.

Naphtadestillationsrückständen werden die grünen Oxydationsproducte dadurch entfernt, dass man die betreffenden Stoffe mit fein vertheilter Seifenlösung innig mischt, wodurch ein grüner Körper von dem Charakter einer Säure herausgelöst wird.

Unter der Bezeichnung *Aethylchlorid Henning* bringt Dr. Henning in Berlin SW. 48, Wilhelmstr. 141 das bekannte locale Anästheticum als eigenes Fabrikat in den Handel, und zwar in Glasröhren mit Metallverschluss zu 15, 30, 50 und 100 g und in Messingröhren zu 125 g. In Bezug auf Reinheit soll das Henning'sche Präparat dem französischen ebenbürtig, dabei aber wesentlich billiger sein. Um in möglichst kurzer Zeit (4 bis 5 Secunden) vollständige Anästhesie herbeizuführen, wodurch bedeutend an Material gespart wird und kein Aethylchlorid unverdunstet verloren geht, erfand Dr. med. Kutner eine zweckmässige Vorrichtung. Dieselbe, jedoch nur für die Glasröhren à 15 g Inhalt geeignet, besteht in einem feinen Metallröhrchen, welches mittels zwei federnder Klemmvorrichtungen an der Aethylchloridröhre befestigt und mit einem Doppelgebläse in Verbindung gesetzt wird. Will man zur Anästhesirung schreiten, so schraubt man an der Aethylchloridröhre das Kopfstück ab und lässt auf das entstömende Chloräthyl mit Hülfe des Gebläses einen Luftstrom wirken, wodurch man eine ungemein schnelle Verdunstung des Anästheticums erzielt. Je nach der Verwendung in der Zahnheilkunde oder ausserhalb dieser sind die Aethylchloridröhren mit schrägem oder geradem Halse erhältlich<sup>1)</sup>.

*Darstellung von Chloroform aus Tetrachlorkohlenstoff<sup>2)</sup>*. Durch Reduction des Tetrachlorkohlenstoffes, welcher bekanntlich zu technischen Zwecken in sehr grossen Mengen hergestellt wird, erhält man Chloroform:  $\text{CCl}_4 + \text{H}_2 = \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$ . Zur Gewinnung von Chloroform aus dem Chlorkohlenstoff benutzt man einen Apparat, wie er zur Anilindarstellung meist in Gebrauch ist. Man beschickt denselben mit 150 kg  $\text{CCl}_4$ , 200 kg Wasser, 100 kg Schwefelsäure und 80 kg Zink. Der geschlossene, mit einem Rückflusskühler versehene Apparat wird dann erhitzt, wobei das entwickelte Chlorwasserstoffgas durch den Rückflusskühler entweicht und in besonderen Gefässen condensirt wird, während das gebildete Chloroform mit dem unzersetzten Chlorkohlenstoff durch den Kühler verdichtet und in das Entwicklungsgefäss zurückgeführt wird. Wenn nach dem Erwärmen kein Salzsäuregas mehr entweicht, ist der Process beendet. Der Inhalt des Apparates besteht dann aus einer concentrirten Zinksulfatlösung, auf welcher eine Mischung von Chloroform und unzersetztem Chlorkohlenstoff schwimmt. Letzterer wird nach dem Abheben durch fractionirte Destillation getrennt und der Chlorkohlenstoff in einem späteren Arbeitsgange wieder verwendet. Will man die bei dem Process sich entwickelnde Salzsäure nicht entweichen lassen, sondern sofort wieder verworthen, so benutzt man an Stelle des Apparates

1) Pharm. Centralh. 1896, 698.

2) L'Union pharm. 1895, 11.

mit dem Rückflusskühler einen Autoklaven und muss natürlich so viel Zink in Anwendung bringen, dass auch noch für die Umsetzung der frei werdenden Salzsäure genug vorhanden ist, oder man bringt von Anfang an 60 kg Salzsäure (von 22° B.), 50 kg Zink und 75 kg Chlorkohlenstoff in Reaction, ohne Anwendung von Wärme. Durch ein Probirventil kann man sich von dem Aufhören der HCl-Entwicklung und der Vollendung des Processes überzeugen. Nach dem zuerst angeführten Verfahren erhält man aus 150 kg Chlorkohlenstoff 100 kg Chloroform und 30 kg eines Chloroformkohlenstoffgemisches, welches noch weiter zu verarbeiten ist. Ausserdem ergeben sich noch ca. 100 kg Salzsäure von 20° B.

Ueber die *Einstellung des Chloroforms auf das richtige specifische Gewicht durch absoluten Alkohol* machte M. Klar<sup>1)</sup> einige Mittheilungen: Das Chloroform wird von den Fabriken meist mit einem etwas höheren specifischen Gewicht als 1,487 geliefert, so dass ein solches vor dem Gebrauche durch Zusatz von absolutem Alkohol auf das richtige specifische Gewicht einzustellen ist, und zwar sind zur Herabsetzung des specifischen Gewichtes um 0001 gewöhnlich 10 cc absoluten Alkohols pro 10 kg Chloroform ausreichend. Verf. macht darauf aufmerksam, dass für diesen Zweck nur ein Alkohol verwandt werden darf, der mit concentrirter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absolut keine Färbung erleidet. Wenn diese „Savalle'sche“ Probe auch als Fuselölreaction nur wenig Werth hat, so ist doch zu dem genannten Zwecke ein unbedingtes Farblosbleiben zu fordern, denn das mit dem Alkohol versetzte Chloroform wird doch unter denselben Bedingungen auf seine Schwefelsäurebeständigkeit geprüft und kann daher die vom Fabrikanten zur Herstellung eines haltbaren, schwefelsäurebeständigen Chloroforms angewandte Sorgfalt sofort zu Nichte gemacht werden, wenn von Seiten des Zwischenhändlers oder des Apothekers zur genauen Einstellung des Chloroforms ein nicht absolut chemisch reiner Alkohol verwandt wurde.

Ueber die *Prüfung des Chloroforms* äusserte sich Gay<sup>2)</sup> in folgender Weise: Die das Chloroform verunreinigenden Stoffe sind: Wasser, Alkohol, Alkohole höherer Reihen, Aether, Aldehyd, Aceton, Salzsäure, Chloroxycarbonsäure, unterchlorige Säure. Zur Prüfung des Chloroforms tauche man in dasselbe ein Stück Filtrirpapier und lasse es an der Luft trocknen. Der Geruch muss bis zuletzt „süss“ bleiben und das Papier darf nicht nass bleiben, andernfalls ist Amylalkohol zugegen. Man mische 6 cc Chloroform mit 3 cc dest. Wasser und tauche in das Gemisch einen Streifen blaues Lackmuspapier; dasselbe würde sich bei Anwesenheit von Salzsäure, unterchloriger Säure oder Chloroxycarbonsäure röthen. Man mische gleiche Volumina von Chloroform und einer 10 % tigen Silbernitratlösung. Eine weisse Trübung zeigt

1) Pharm. Ztg. 1896, 746.  
ann. 6 sér Tome IV 1896, No. 6.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 16.

Salzsäure an; eine beim Kochen entstehende Schwarzfärbung von reducirtem Silber beweist die Anwesenheit von Aldehyd oder Aceton. Man erwärmt 5 cc Chloroform mit 2 cc einer 1 % igen Lösung von Kaliumdichromat in conc. Schwefelsäure. Eine grüne Färbung zeigt die Gegenwart von Alkohol an. Bekanntlich ist zur Haltbarmachung des Chloroforms ein Gehalt desselben von 0,4 % Alkohol gestattet. Zur annähernden titrimetrischen Bestimmung des Alkohols empfiehlt Gay die Methode von Yvon: In einem Probiercylinder überschichtet man vorsichtig 5 cc Chloroform mit 1 cc Mohr'schem Reagens (eine Lösung von 1 T. Kaliumpermanganat und 10 T. alkoholischer Kalilauge in 25 T. dest. Wassers). Man mischt darauf langsam durch vorsichtiges Umwenden des Röhrchens bis zum Eintritt einer Grünfärbung und notirt die zwischen dem ersten Agitiren und dem Auftreten der grünen Färbung verstrichene Zeit. Beträgt dieselbe 5 Minuten, so ist das Chloroform sehr rein;  $2\frac{1}{2}$  Minute entsprechen einem Gehalt von 0,01 % Alkohol, 35 Sekunden — 0,1 %, 5 Sekunden — 0,5 % Alkohol etc. In eine kleine, trockene Glasstöpselflasche giebt man 10 cc concentrirte, reine Schwefelsäure; man schüttelt stark und lässt ruhig stehen. Bei reinem Chloroform bleibt das Gemisch selbst noch nach einer Stunde farblos. Tritt eine Bräunung ein, und sei diese auch nur schwach, so sind Chlorderivate von Alkohol oder Alkohole höherer Reihen, namentlich Amylalkohol zugegen.

Eine modificirte Methode zur *Prüfung von Chloroform* hat A. Lambotte<sup>1)</sup> vorgeschlagen. Man füllt das zu prüfende Chloroform in ein vollständig reines Reagensglas und schliesst letzteres mit einem Korkstopfen, der an seiner unteren Fläche ein angefeuchtetes Stück empfindliches Reagenspapier (Tournesol oder Lakmus) trägt, welches aber mit dem Chloroform nicht in Berührung kommen darf. Durch die geringste Spur von Salzsäure oder unterchloriger Säure würde dieses Papier rothgefärbt werden und zwar um so schneller, je weiter die Zersetzung des Chloroforms vorgeschritten ist.

L. Allain verwendete zur *Conservirung von Chloroform* reinen Schwefel, konnte aber den Grund für diese Wirkung des Schwefels nicht angeben (vgl. d. Ber. 1895, 257). Da es aber nachgewiesen ist, dass besonders der Sauerstoff der Luft beim Einflusse des directen Lichtes auf Chloroform zersetzend einwirkt und dass bei den ersten Stadien dieser Zersetzung stets Chlor vorhanden ist, so kam Dott<sup>2)</sup> auf den Gedanken, dass der Schwefel, als leicht oxydirbarer Körper, durch seine reducirenden Eigenschaften erhaltend auf das Chloroform einwirken könnte und dass ausserdem alle in Chloroform wenig löslichen, leicht oxydirbaren Verbindungen ähnlich wirken müssten (Pharm. Journ. 1344). Dott stellte zur Prüfung seiner Annahme auf deren Richtigkeit folgenden Versuch an: Er füllte vier Flaschen unter den gleichen Bedin-

1) Journ. de Pharm. d' Anvers 1896, 363.

2) d. Pharm. Ztg. 1896, 298.

gungen mit gleich chemisch reinem Chloroform. In die erste Flasche gab er eine Spur Morphin, in die zweite Gallusgerbsäure und in die dritte unterphosphorige Säure. Die vierte Flasche wurde ohne jeden Zusatz gleich wie die anderen drei dem Einflusse des Lichtes ausgesetzt. Nach wenig Wochen liess das reine Chloroform Anzeichen der Zersetzung erkennen. Es gab mit Silbernitrat eine Trübung und roch scharf. Von den anderen Proben war zur selben Zeit noch keine zersetzt, auch nach Verlauf mehrerer Monate wurden sie noch völlig rein gefunden. Dott glaubt nach diesen Versuchen, dass alle Stoffe, welche sich leicht oxydiren und schwer in Chloroform löslich sind, zur Conservirung desselben geeignet erscheinen und dass man auch die conservirende Wirkung des Alkohols auf dessen leichte Oxydirbarkeit zurückführen muss.

Die abweichenden Angaben über den *Erstarrungspunct*, *Siedepunct* und das *specifische Gewicht des Bromoforms* gaben G. Vulpinus<sup>1)</sup> Veranlassung, diese Constanten aufs Neue zu bestimmen. Reines Bromoform hat das spec. Gew. 2,904 bei 15°. Haltbarer und daher für den pharmaceutischen Gebrauch besser geeignet ist ein Bromoform mit 1 % Alkohol; dasselbe hat das spec. Gew. 2,885, erstarrt bei 7° und siedet bei 148°.

Stechegoleff<sup>2)</sup> erklärt die ausserordentlich günstigen *Wirkungen des Jodoforms* dadurch, dass es ausser auf Tuberkelbacillen auch auf pyogene Mikro-Organismen, wenn auch nicht direct, so doch auf die von letzteren erzeugten Toxine zerstörend wirkt, indem es mit ihnen Verbindungen bildet, die nicht mehr giftig sind.

Ueber die Haltbarkeit *subcutaner Jodoforminjectionen* hat Dinkler<sup>3)</sup> Versuche angestellt.

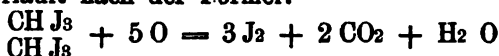
*Sterilisirung von Jodoform* von Luigi Sabbatani<sup>4)</sup>. Bekanntlich hat das Jodoform an sich keine antiseptischen Eigenschaften; es wirkt erst in dieser Richtung durch Abspaltung von Jod, wenn es mit Wunden in Berührung kommt. Es ist daher seit langem ein Wunsch der Chirurgen, Jodoform sterilisiren zu können, um bei seiner Anwendung von vornherein mit Sicherheit die Einführung von Keimen zu verhindern. Zu diesem Ende hat man früher das Jodoform nacheinander mit Sublimatlösung und mit keimfreiem, destillirten Wasser gewaschen. Indessen wird, abgesehen davon, dass das Verfahren umständlich ist, dadurch ein sicher keimfreies Jodoform nicht erhalten: auch kann das Präparat mit Sublimat verunreinigt sein, und endlich erleidet das Jodoform beim Trocknen leicht eine Zersetzung. Der Sterilisirung des Jodoforms durch Anwendung von Wärme steht die Schwierigkeit seiner leichten Zersetzung entgegen. Schon auf eine Temperatur, die weit unter seinem Schmelzpunkt (119°) liegt, erleidet

1) Pharm. Centralh. 1895, 705.  
1896. 3) Pharm. Ztg. 1896, 597.

2) Bericht von Gehe & Co. April  
4) Annali di chimica e di farmaco-

cologia 1896, 7, 289.

das Jodoform unter Abgabe von Jod eine Zersetzung. Auch im directen Sonnenlicht tritt, allerdings immer durch Vermittelung des Sauerstoffs der Luft, wie Dacomo zeigte, diese Zersetzung ein. Sie verläuft nach der Formel:



Auf Grund dieser Thatsachen war die Hoffnung berechtigt, dass man der Zersetzung durch Ausschliessung des Sauerstoffs vorbeugen könne. Demgemäss wurde versucht, das Jodoform in Gefässen zu sterilisiren, die keine atmosphärische Luft, sondern Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäureanhydrid enthalten. Es ergab sich als bequemste und sicherste Methode zur Vermeidung der Zersetzung, das Jodoform in zugeschmolzenen Glasröhren, die mit trockenem Kohlensäureanhydrid gefüllt waren, auf 100° zu erhitzen. Zur Sterilisirung des Jodoforms und zu seiner keimfreien Aufbewahrung bedarf es nur weniger und einfacher Apparate. Zur Gasentwicklung dient ein Kipp'scher Apparat, dem ein oder zwei mit Natriumbicarbonatlösung gefüllte Flaschen zur Entfernung etwa mitgerissener Säuren und ein oder zwei mit Calciumchlorid gefüllte Röhren zum Trocknen des Gases vorgelegt werden. Alsdann schliesst man ein an beiden Seiten, an dem einen Ende sehr, am anderen weniger in der Flamme verengertes Glasrohr an. Durch die weitere Oeffnung wurde vorher das Jodoform eingebracht, nachdem vor die engere Oeffnung ein Wattebäuschchen gelegt war. Nach Einfüllung des Jodoforms wurde auch in die weitere Oeffnung ein Wattebäuschchen eingeführt. Das Jodoform befindet sich also innerhalb der durch Watte abgeschlossenen Theile der Glasröhre. Auf diese Weise ist eine Verunreinigung ausgeschlossen. Nunmehr lässt man den Kohlensäurestrom durchstreichen, bis angenommen werden kann, dass alle Luft verdrängt ist, und schliesst alsdann das Rohr in der Flamme an den verengerten Stellen. Darauf erfolgt die Sterilisation bei 100°, die man nach Belieben im Wasserdampf oder in erhitzter Luft ausführen kann, ohne dass das eingeschlossene Jodoform eine Zersetzung erleidet. Will man das so sterilisirte Jodoform benutzen, so braucht man nur an einer der Verengungen die Röhre durch einen Feilstrich anzuschneiden, an der angeschnittenen Stelle abzubrechen und nach Entfernung der Watte das Jodoform durch leichte Bewegung der Röhre zu entnehmen und es direct auf die zu behandelnde Körperstelle zu bringen. Derart sterilisirtes und in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrtes Jodoform hält sich unbegrenzt und wird auch im directen Sonnenlicht nicht zersetzt. Eine dieser Röhren, die eine Stunde hindurch bei 100° C erhitzt war, wurde ein Jahr hindurch im directen Tageslicht und auch in der Sonne aufbewahrt, ohne dass nach der Oeffnung freies Jod nachzuweisen gewesen wäre. Zweckmässig hält man für den Gebrauch des Arztes Röhren verschiedener Grösse vorrätzig.

Die Erfahrungen, welche über das *Jodoformin* in der Mün-

chener chirurgischen Poliklinik gesammelt worden sind, fasst Rosenstern<sup>1)</sup> in seiner Inaug.-Dissert. in Folgendem zusammen:

Das Präparat ist ein vollwerthiges Ersatzmittel des Jodoform; es wirkt ebenso stark oder noch stärker als dieses, granulationsanregend, antiseptisch, austrocknend und desodorisirend, ohne dessen unangenehme Eigenschaften, wie Geruch, Reizwirkung und Giftigkeit zu theilen. Es kann als Pulver, Salbe, Gaze, Glycerin, Emulsion, mit Quecksilber und in Bougies Verwendung finden.

*Ueber Jodvasogen als Ersatz für den internen Gebrauch der Jodsalze*; von Leo Leistikow<sup>2)</sup>.

Eine interessante Arbeit über die Darstellung und die Constitution des Thiols veröffentlichte Wenghöffer<sup>3)</sup>.

*Die chemische Natur des Thiols und die Thiopatente*; von J. Altschul<sup>4)</sup>.

*Ueber Thiol*; von Wenghöffer<sup>5)</sup>.

Die *Thiosavonale* (Kaliseifen) sind ein Seitenstück der schon seit drei Jahren im Handel befindlichen Thiosapolnatronseifen. Zur Herstellung derselben giebt Grube<sup>6)</sup> folgende Vorschriften. Weiche Schwefelseife (neutrales Thiosavonal). Das dickflüssige Thioöl<sup>7)</sup> wird mit Alkohol flüssig gemacht und allmählich, sowie unter fortwährendem Rühren mit einer äquivalenten Menge Kalilauge, welche ebenfalls mit Alkohol verdünnt ist, versetzt; beim Zusatz grösserer Mengen Kalilauge auf einmal tritt Schwefelabscheidung ein, welche Gefahr gegen Ende der Verseifung geringer wird. Zuletzt wird ein kleiner Ueberschuss Kalilauge verwendet (die erfolgte Verseifung sämtlicher Thiofettsäure erkennt man daran, dass die Flüssigkeit im Ganzen klar erscheint und eine entnommene Probe in Wasser wie in Alkohol klar löslich ist); der Ueberschuss von Alkali wird mit ätherischer Fettsäurelösung neutralisirt. Die so erhaltene Seifenlösung wird im Dampfbade vom Alkohol befreit und unter bisweiliger Prüfung auf Neutralität bis auf weiche Salbenconsistenz eingedampft. 85 Th. dieser Seife werden mit 15 Th. Glycerin gemischt; der Wassergehalt dieser Mischung beträgt 12 %, der Gehalt an thiofettsaurem Kalium 5 %.

Flüssige Schwefelseife (Thiosavonale liquidum). Die Herstellung ist dieselbe, wie oben angegeben; die Seifenlösung wird aber nur zur Sirupconsistenz eingedampft. 88 Th. dieser flüssigen Seife werden mit 12 Th. Glycerin vermischt; der Wassergehalt dieser Mischung beträgt 29,6 %, der Gehalt an thiofettsaurem Kalium 4 %.

Beide Thiosavonale lassen sich leicht mit grösseren Mengen Theer (Oleum Rusci) — das salbenförmige Thiosavonal unter gelindem Erwärmen — mischen; die erhaltenen Präparate sind äusserst wirksam.

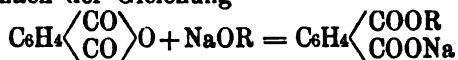
1) Med. 1896. Pharm. Centralh. 1896, 769. 2) Monatsh. f. prakt. Dermatol. 1896, S. 625. 3) Pharm. Ztg. 1896, No. 32. 4) Pharm. Centralhalle 1896, 531 u. f. und 630. 5) Ebenda 1896, 572. 6) Monatshefte für prakt. Dermatol. 1896, 319. 7) Pharm. Centralh. 1895, 605.



### b. Einsäurige Alkohole, Aether und zugehörige Verbindungen.

*Alkohol aus Asphodelus und Scilla.* Versuche, welche in einer französisch agronomischen Station<sup>1)</sup> unternommen wurden, zeigten, dass man aus *Asphodelus ramosus* wie aus *Scilla maritima* mit Hilfe von Weinhefe Alkohol gewinnen könne. Die zerkleinerten *Asphodelus*wurzeln werden in heissem Wasser eingeweicht, die abgelaufene Flüssigkeit wird aufgekocht und nach dem Erkalten mit 2% Kalk versetzt, worauf die nach 2 Tagen Ruhe abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelsäure von einem Ueberschuss an Kalk befreit und von neuem filtrirt wird. Andererseits werden die Rückstände behufs Saccharificirung der stärkehaltigen Stoffe mit 2% Schwefelsäure gekocht, worauf man filtrirt, Kalk im Ueberschuss zufügt und wie oben behandelt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden in Ballons mit Watteverschluss zweimal in 48 Stunden sterilisirt und darauf mit Burgunderhefe besät. Nach 4—5 tägiger Gährung liefert die Flüssigkeit ein 50—55° Alkohol haltendes Destillat. Der erhaltene Alkohol hat ein angenehmes Burgunderaroma, kann ohne Rectification genossen werden und ist besser als der Melassenalkohol. Die Methode mit *Scilla* ist genau dieselbe, der gewonnene Alkohol ist 50—55grädig, erinnert an Brantwein, besitzt indessen ein nicht so angenehmes Bouquet wie der von *Asphodelus*.

Ein neues *Verfahren zur Reinigung von Alkoholen*, das auf alle Alkohole anwendbar ist, haben F. Tiemann und P. Krüger<sup>2)</sup> mitgetheilt. Man vertheilt den Alkohol in absolut ätherischer Lösung mittels fein vertheilten Natriums in Natriumalkoholat, vertheilt letzteres in absolutem Aether und bringt Phtalsäureanhydrid hinzu, wobei nach der Gleichung



phtalestersaures Natrium entsteht. Dasselbe wird durch Schütteln mit Wasser in letzterem gelöst und die Lösung durch wiederholtes Waschen mit Aether völlig gereinigt. Das Natriumsalz, wie auch die daraus durch Ansäuern und Ausäthern erhaltene freie Phtalestersäure, lässt sich durch alkoholische Kalilösung bei Zimmertemperatur in einigen Stunden verseifen. Die von den phtalsäuren Alkalisalzen abgegossene alkoholische Lösung scheidet bei Zusatz von Wasser die darin schwer löslichen oder unlöslichen Alkohole als Oel ab.

Eine ausführliche Arbeit über *die qualitativen Reactionen zum Nachweis des Aethylalkohols* veröffentlichte M. Klar<sup>3)</sup>.

E. Merck<sup>4)</sup> veröffentlicht eine Notiz über den *Nachweis*

1) Rev. de Chim. indust. durch Journ. de Pharm. 6 Sér. Tome IV. 1896, No. 1.

2) Ber. d. D. chem. Ges. 1896, 901.

3) Pharm. Ztg. 1896,

629 u. f.

4) Chem. Ztg. 1896, 228.

*selbst minimaler Mengen von Alkohol mittels Molybdänsäure*, entgegen den Angaben von K. Tumsky. Von Methylalkohol liessen sich in wässriger Lösung 0,2 %, von Aethylalkohol 0,02 % nachweisen. Die Molybdänsäure wird unter Erwärmung in concentrirter reiner Schwefelsäure gelöst und bei ca. 60° C. im Reagensglase der zu prüfenden Flüssigkeit untergeschichtet; an der Berührungsfläche beider Schichten entsteht je nach der Menge des Alkohols ein mehr oder weniger intensiver blauer Ring. Im Weiteren verweist Merck auf die Arbeiten von Lucien Levi und J. Stahl, welche die Molybdänsäure als Farbreagens behandeln, und bemerkt selbst, dass die erwähnte Reaction nicht als specifisch für Alkohol betrachtet werden könne, nur wolle er durch seine Mittheilungen zu weiterem Studium fraglicher Reaction Veranlassung geben.

Ein gleicher Versuch mit anderen flüssigen und festen Körpern führte zu folgenden Resultaten. Es zeigten: 1. blaue Zone: Leitungswasser, Destillirtes Wasser, Amylalkohol (sehr intensiv), Glycerin + Wasser 1:2 (beim Umschwenken sich schwach bräunend), Oleum Carvi, Oleum Ment. pip., Formaldehydum solutum, Chloroform (beim Erwärmen), Aether 0,720, Aether aceticus 0,902, Acidum aceticum glaciale (sehr intensiv), Acidum formicicum 1,061. 2. gelbgrüne Zone (in wässriger Lösung): Chloralhydrat (schwach), Menthol, Phenol, Thymol, Salicylsäure. 3. braune Zone: Glycerin, concentrirt (beim Erwärmen), Oleum Citri, Oleum Olivarum Provinciale, Oleum Jecoris Aselli, Schweinefett, Wachs, Walrat, letztere 3 Theile geschmolzen. Lässt man in einem Porcellanschälchen Molybdän-Schwefelsäure an der Luft stehen, so färbt sich dieselbe in Folge Wasseranziehung und durch hineinfallenden Staub allmählich violett bis blau. Uebrigens leistet Ammonmolybdänat, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, dieselben Dienste wie die Molybdänsäure<sup>1)</sup>.

*Zur Prüfung von Alkohol auf Reinheit; von M. Klar<sup>2)</sup>.*

*Der Aether im 19. Jahrhundert; von G. Arends<sup>3)</sup>.*

Mittheilungen über die *Prüfung von Aether* veröffentlichte Ed. Lücker<sup>4)</sup>. Aether mit geringer Einwirkungsfähigkeit auf KJ wurde häufig angetroffen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), auch konnte mehrmals ein Gehalt an Vinylalkohol festgestellt werden. Die Reaction auf Wasserstoffsperoxyd nimmt mit der Dauer der Lagerung des Aethers an Schärfe bedeutend zu. Der Aether wurde vorschriftsmässig in dunklem, allerdings nicht völlig gefülltem Gefäss aufbewahrt.

*Gewinnung von alkoholfreiem Aether* von P. Fritzsche in Essen a. R., D. R.-P. 88 051. Die alkoholhaltigen Aetherdämpfe, welche beim Kochen von Aethylschwefelsäure mit Wasser oder bei der Aetherdarstellung aus Alkohol und Schwefelsäure entstehen, werden je nach ihrem Gehalte an Alkohol und Aether

1) Pharm. Centralh. 1896, 266.

2) Pharm. Ztg. 1896, 746.

3) Pharm. Centralh. 1896, 708.

4) Apoth. Ztg. 1896, No. 18.

durch ein oder mehrere Gefässe geleitet, in welchen sich Aethylschwefelsäure oder Schwefelsäure oder ein Gemisch beider befindet (entweder in concentrirtem Zustande oder mit abnehmendem Wassergehalt). Die Alkoholdämpfe wirken auf die Aethylschwefelsäure bezw. Schwefelsäure ein und werden dabei ebenfalls zu Aether verwandelt, sodass die in den Kühler gelangenden Dämpfe nur Aether und Wasser enthalten.

Die *Einwirkung des Lichtes auf Aether* haben neuerdings wieder Richardson und Fortey<sup>1)</sup> studirt. Eine Probe von reinem Aether wurde in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff einige Wochen dem Lichte ausgesetzt. Der Aether war dann reich an Wasserstoffsperoxyd und reagirte gegen Lakmus sauer. Die neutralisirte Lösung wurde dann im Wasserbade abdestillirt; das Destillat enthielt hauptsächlich Aether und etwas Aldehyd. Der Rückstand wies deutlich Essigsäure auf. Kohlendioxyd wurde nicht entwickelt, die Reaction wird wahrscheinlich durch die Formel dargestellt:  $2 (C_2H_5)_2O + 5 O_2 = 4 C_2H_4O_2 + 2 H_2O_2$ , wobei Aldehyd nur ein Zwischenproduct ist.

#### c. Zweisäurige Alkohole.

Das übliche Verfahren zur *Darstellung von Glykol* haben E. Haworth und W. H. Perkin<sup>2)</sup> jun. dahin modificirt, dass sie Aethylendibromid allmählich in ein bestimmtes Volum wässriger Potaschelösung einfließen lassen, wobei eine concentrirte Glykollösung resultirt, die sich ohne grossen Verlust eindampfen lässt.

#### d. Dreisäurige Alkohole.

Ueber die *Prüfung von Glycerin* berichtete Ed. Lückert<sup>3)</sup>. Mehrfach wurde ein Gehalt an  $H_2SO_4$  und  $NH_3$  festgestellt. Beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten die zur Untersuchung gelangenden Glycerinsorten stets einen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren, insonderheit Buttersäure. Auffallenderweise zeigten die Proben sämmtlich reducirendes Verhalten gegen Nessler'sches Reagens. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Etwa 1 cc Glycerin wurde bis 60–70° erhitzt, dann mit einigen Tropfen Nessler'schem Reagens versetzt, es trat sofort oder nach ganz kurzer Zeit eine lebhafte Abscheidung von metallischem Quecksilber ein. Starke verdünnte wässrige Glycerinlösungen reagiren nach dem Erhitzen ebenfalls auf Nessler'sches Reagens, doch findet je nach Concentration hierbei eine mehr oder weniger roth gefärbte Trübung statt. (Eine flockige Abscheidung ist belanglos).

1) Chem. Society. d. Chem. Ztg. 1896, 96.

2) Chem. Ztg. 1896, 154.

3) Apoth. Ztg. 1896, No. 13.

Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> konnte die frühere Angabe Champion's, dass das *Nitroglycerin* bei ca. 185° siedet, dahin berichtigen, dass der Siedepunct des Nitroglycerins jedenfalls nicht unter 200° liegt. Sowohl Nitroglycerin wie Schiessbaumwolle können nicht über 190° erhitzt werden, ohne zu explodiren, während Champion für ersteres 257°, für letztere 220° als Explosionstemperatur angegeben hatte.

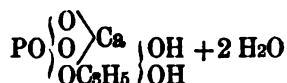
*Beiträge zum Studium der glycerinphosphorsauren Verbindungen* giebt G. Delage<sup>2)</sup>. Die Glycerinphosphorsäure wurde bereits 1844 von Pelouze durch Erhitzen von Glycerin mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellt, im Jahre 1856 fand sie Gobley im Eigeb. Im Juli 1894 gaben Portes und G. Prunier Methoden zur Darstellung der Calciumverbindung an. Nach vielen Prüfungen gelangte Verfasser zu einer schnelleren Darstellungsweise, die die Herstellung der Glycerinphosphorsäure binnen wenigen Minuten bezweckt. In einem Ballon mischt er 1 Theil Phosphorsäure von 45° (das heisst 60% wasserfreie Säure) mit 1,5 Theilen 28grädigem Glycerin. Die Mischung erwärmt sich auf 25°, dann erhitzt man langsam über einem Bunsenbrenner, bei 120° kommt die Mischung in's Sieden, bei 150 bis 160° färbt sie sich bräunlich, bei 190° wird sie sirupförmig. Entwickeln sich Acroleindämpfe, so rückt man vom Feuer ab und lässt erkalten. Eine Mischung von 100 g Phosphorsäure und 50 g Glycerin muss man ungefähr 40 Minuten lang erhitzen. — 30 g der erkalteten klebrigen Masse bringt man in eine Mischung von 50 g gefälltem kohlelsauren Kalk und 250 g Wasser, rührt um, lässt ausbrennen und darauf 6 Stunden lang stehen, worauf filtrirt wird. Es resultirt eine klare, leicht gelbliche Flüssigkeit. Derselben giebt man die Hälfte ihres Volumens 90grädigen Alkohol zu und erhält auf diese Weise alsdann einen flockigen Niederschlag von glycerinphosphorsaurem Calcium, den man auf einem ungefalteten Filter sammelt, mit 90grädigem Alkohol nachwäscht und darauf in einem mit Bimstein und Schwefelsäure beschickten Trockenapparat bei niedriger Temperatur trocknet. Das weisse, anscheinend amorphe, aber dennoch mikrokrySTALLINISCHE Präparat löst sich in 24 Theilen Wasser, indess schwankt dieses Löslichkeitsverhältniss je nach Temperatur, Wirkung der Kohlensäure, der Luft, Concentration des angewendeten Alkohols. Aus 30 g Glycerinphosphorsäure erhält man nur eine Ausbeute von 6 g. Dampft man die durch Alkohol präcipitirte Flüssigkeit ein, so erhält man eine aus glycerinphosphorsaurem Calcium bestehende, gelatinöse Masse, welche mithin nicht durch Alkohol, aber durch Wärme zur Fällung gebracht werden kann. Wir haben es mithin mit 2 Modificationen von glycerinphosphorsaurem Calcium zu thun, deren therapeutische Wirkungen noch zu studiren sind. Die Zusammensetzung der Glycerinphosphorsäure gestattet es,

1) Rec. trav. chim. des Pays-Bas. 1895, 131. Chem. Ztg. 1896, Rep. 390.

2) Nouveaux. Remèdes No. 8. 217—229 d. Apoth. Ztg. 1896, 605.

verschiedene Formen derselben vorauszusetzen, dennoch werden auch ihre Verbindungen mit Basen verschieden sein. Ueberhaupt unterliegen die glycerinphosphorsauren Verbindungen gar leicht Veränderungen, so wird die anfänglich weisse und undurchsichtige Eisenoxydverbindung später glasartig und durchscheinend. Die Natron- und Kaliverbindung kann nur in gelöster Form erhalten werden; in festem Zustand stellt man durch Zersetzung der entsprechenden Carbonate, das Magnesium-, Lithium- und Strontium-glycerinphosphat dar. Leicht darstellbar ist die Eisenoxydverbindung, deren Lösung mit Alkohol einen voluminösen Niederschlag liefert.

Zur Bereitung der Eisenoxydulverbindung behandelt man das nach der Vallet'schen Vorschrift dargestellte Eisenprotocarbonat mit Glycerinphosphorsäure. Die Lösung liefert mit Alkohol einen bläulichen Niederschlag. Die Eisenoxydverbindung entsteht durch Behandeln des durch Fällung des Eisenperchlorids mit Ammoniak erhaltenen Eisenoxydhydratniederschlags mit Glycerinphosphorsäure. Alle glycerinphosphorsaure Salze sind dialysirbar. Nach Portes und G. Prunier entspricht das glycerinphosphorsaure Calcium der Formel



Da wie bemerkt, die beschriebenen Verbindungen sehr leicht zersetzlich, ihre Lösungen geradezu unbeständig sind, so empfiehlt sich auch nicht die Bereitung flüssiger Medicamente. Zum innerlichen Gebrauch empfiehlt sich dagegen die Darreichung der in trockener Form existirenden Glycerinphosphate mittels Kapseln.

Zu Injectionszwecken empfehlen sich vorher bereitete 5 %ige Lösungen des Calciumsalzes oder 20 %ige der Natronverbindung und zwar in Mengen von 1 bis 10 Cubikcentimeter. Innerlich reicht man vom Kalksalz 0,3—1 g, vom Eisensalz 20—30 g täglich. Zu Ernährungszwecken empfiehlt Verfasser folgende Mischung:

Calcium glycerinophosphoric.	0,3	g
Magnesium	0,1	„
Ferrum	0,05	„
Fabae Sct. Ignatii pulv.	0,03	„
Pepsin	0,15	„
Maltin	0,05	„

Diese Menge bildet je eine in Oblaten während des Essens zu nehmende Dose. Das gegen Chlorose sehr empfehlenswerthe Ferrum glycerinophosphoricum will Verfasser in Pillenform gereicht haben. Hierfür empfiehlt er für je eine Pille folgende Mischung:

Ferr. glycerinophosphoric.	0,05—0,1	g
Pulvis Rhei	0,05	„
Extract. Chinae	0,15	„

Verfasser betont die Leichtigkeit, womit jeder Apotheker heute seine glycerinphosphorsauren Salze herstellen kann; zur Prüfung der etwa im Handel bezogenen Präparate giebt er folgende Anleitung: Die in wässriger Lösung befindlichen glycerinphosphorsauren Salze werden durch die Wärme, durch Alkohol und durch Aether gefällt. Mit Ammonmolybdat geben sie unmittelbar keinen Niederschlag. Mit Silbernitrat liefern sie einen weissen, in überschüssigem Wasser löslichen Niederschlag. Durch Uraniumacetat werden sie nicht gefällt, mit Bleiacetat liefern sie einen weissen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Calcinirt man die Glycerinphosphate vorsichtig mit Salpeter und Kaliumcarbonat, so liefern sie einen Rückstand, der, in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst, beim Erhitzen mit Ammoniummolybdat den für die Phosphate charakteristischen gelben Niederschlag ausfällt. Behandelt man die Glycerinphosphate mit absolutem Alkohol, so darf beim Verdampfen desselben kein Rückstand hinterbleiben. Man bestimmt in den Glycerinphosphaten die Phosphorsäure, indem man eine gewogene Menge derselben mit Kaliumnitrat und Kaliumcarbonat zur Rothglut erhitzt, die Masse nach dem Erkalten in destillirtem Wasser löst und aus dieser Lösung die Phosphorsäure mittels Uranacetat ermittelt. Handelt es sich jedoch darum, die Säure aus einem Calcium-, Eisen- oder Strontianglycerinphosphat zu ermitteln, so muss zuerst das betreffende Salz in das Kaliumglycerinphosphat übergeführt werden.

#### e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$ , Ester, Aldehyde und Ketone.

*Verfahren zur Darstellung von Formiaten* von M. Goldschmidt<sup>1)</sup> in Köpenick bei Berlin. D. R.-P. 86419. Merz und Tiberić haben gezeigt, dass die Herstellung ameisensaurer Verbindungen gelingt, wenn man Kohlenoxydgas bei höherer Temperatur (etwa 230°) über Natron, am besten in Form von Natronkalk, leitet. Die Einwirkung findet nach vorliegendem Patente schon bei niedriger Temperatur und mit besserer Ausbeute statt, wenn man das Kohlenoxyd auf die betreffende Base (Aetzkalkali oder alkalische Erde) bei einem Ueberdruck von mindestens einer Atmosphäre einwirken lässt.

*Siedepunct von Acidum aceticum glaciale Pharm. Germ. III.* Die Pharm. Germ. III fordert von der concentrirten Essigsäure (96%) einen Siedepunct von „etwa 117°“. Dies ist aber nach M. Klar<sup>2)</sup> für eine 96%ige Essigsäure keineswegs richtig, wie durch Fractionirung reiner Präparate, die allen Ansprüchen der Pharm. Germ. III genügten, festgestellt werden konnte, und wie schon aus der Ueberlegung hervorgeht, dass durch die Gegenwart der 4% Wasser zu Anfang der Destillation eine relativ dünnere Säure — mit einem entsprechend niederen Siedepuncte — über-

1) Ber. d. D. chem. Ges. XIII, 28.

2) Pharm. Ztg. 1896, 745.

gehen muss. Eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse zweier Handelssorten Acid. acet. glaciale 1,064 Pharm. Germ. III zeigt, dass nur eine absolut chemisch reine Essigsäure (mit einem Gehalt von 100%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) den Siedepunct von „etwa 117°“ zeigen kann, dass aber bei der Fractionirung einer wasserhaltigen Essigsäure der Siedebeginn dadurch wesentlich erniedrigt wird, dass anfangs geringprocentigere Antheile mit niederem Siedepuncte übergehen, so dass die 4% Wasser haltende Säure des D. A.-B. nicht, wie die Pharm. Germ. III angiebt, bei „etwa 117°“, sondern unter den speciell innegehaltenen Bedingungen zwischen 111 bis 118° C. siedet.

Die Bestimmung der Essigsäure im rohen Holzessig durch Titration mittels Alkali ist unzuverlässig, da in demselben vorhandene Phenole u. s. w. ebenfalls mit Alkali reagiren. Scheurer-Kestner<sup>1)</sup> empfiehlt, den Holzessig mit Phosphorsäure von 15° Bé zu destilliren und im Destillat die Essigsäure zu titriren.

Bezüglich der Darstellung von *Liquor Aluminii acetici* machte Dr. E. Mylius<sup>2)</sup> darauf aufmerksam, dass, wenn man genau nach der Vorschrift des Arzneibuches arbeitet, das specifische Gewicht des Liguors nicht stimmen kann, eine für die Neubearbeitung des Arzneibuches sehr beachtenswerthe Mittheilung.

Zur Darstellung eines guten *Liquor Aluminii acetici* empfiehlt Mutniansky<sup>3)</sup> die Lösung der essigsauren Thonerde in heissem Wasser und den Zusatz der erkalteten Lösung zur Essigsäure. Das Aluminiumsulfat muss frei sein von Soda und Pottasche.

*Liquor Aluminii acetici.* Zahlreiche Versuche haben G. Vulpinus<sup>4)</sup> Gelegenheit gegeben, den schon von anderer Seite wiederholt hervorgehobenen Widerspruch zwischen dem specifischen Gewichte und dem Gehalte dieses vielumstrittenen Präparates zu bestätigen. Ein genau nach Vorschrift des D. A.-B. dargestellter Liquor zeigte nicht ein specifisches Gewicht von 1,044—1,046, sondern ein solches von 1,064—1,066. Es unterliegt daher nach Vulpinus keinem Zweifel, dass die Angaben des Arzneibuches lediglich auf einem Schreib- oder Druckfehler beruhen. In Bezug auf die oft schon beanstandete ungenügende Haltbarkeit der Aluminiumacetatlösung haben die Arbeiten des Vortragenden denselben zu der Annahme veranlasst, dass es eine Lösung von basischem Aluminium- $\frac{2}{3}$ -Acetat, welche unter den Bedingungen, womit die pharmaceutische Praxis zu rechnen hat, keine Ausscheidungen liefert, überhaupt nicht giebt. Die Bedeutung dieser Ausscheidungen von  $\frac{1}{3}$  Acetat an den Gefässwandungen wird aber in vielen Fällen überschätzt. Bei einem ein Jahr lang im Keller aufbewahrten Liquor Alum. acetici hatte beispielsweise der Thonerdegehalt noch nicht ganz die vom Arzneibuche aufgestellte untere Grenze von 2,5% erreicht. Weiterhin hat sich die An-

1) Chem. Ztg. 1896, 242.

2) Pharm. Ztg. 1896, 115.

3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, 8.

4) Vortrag gehalten auf d. 68. Vers. D. Naturf. u. Aerzte, d. Pharm. Ztg. 1896, 650.

gabe von Schneider, dass die Trübung des Präparates schneller im Dunkeln vor sich geht als im Lichte, vollkommen bestätigt. Unter allen zu Versuchszwecken dargestellten Lösungen hielt sich jederzeit diejenige am besten, welche aus reinem, probehaltigem Aluminiumsulfat nach Angabe des D. A.-B. hergestellt, aber erst nach achttägigem Stehen filtrirt worden war; doch scheint auch hier die Grenze der Haltbarkeit während des Sommers besonders bereits in vier Wochen erreicht zu sein, so dass alle Bemühungen zur Herstellung eines wirklich haltbaren Präparates fast aussichtslos erscheinen.

*Ueber die Ursachen der Ausscheidung von Aluminiumhydroxyd im Liquor Aluminii acetici*<sup>1)</sup>.

Zur Darstellung eines haltbaren, den Anforderungen des Arzneibuches entsprechenden *Liquor Aluminii acetici* giebt F. Evers<sup>2)</sup> folgende Vorschrift: in 360 Th. verdünnter Essigsäure und 200 Th. destillirten Wassers trägt man 130 Th. Calciumcarbonat ein, rührt so lange, bis die Kohlensäureentwicklung ziemlich aufhört, setzt 300 Th. destillirten Wassers zu und lässt einige Minuten unter häufigerem Umrühren stehen. Alsdann giesst man hierzu eine heiss bereitete und wieder völlig erkaltete Lösung von 300 Th. Aluminiumsulfat in 500 Th. destillirten Wassers, agitirt bis zur Beendigung der erneuten Kohlensäureentwicklung und lässt wiederum unter bisweiligem Umrühren in bedecktem Gefässe etwa 24 Stunden, besser einige Tage stehen. Darauf sammelt man den Niederschlag auf dem Kolatorium, presst denselben aus, filtrirt die Flüssigkeit nach kurzem Absetzen und stellt mit destillirtem Wasser auf das vorgeschriebene specifische Gewicht ein.

Eine haltbare, jedoch bleifreie *Tinctura ferri acetica Rademacheri* von vorschriftsmässiger Zusammensetzung bereitet F. Evers<sup>3)</sup> wie folgt: 254 Th. Calciumcarbonat werden in 1594 Th. destillirten Wassers und 1016 Th. verdünnter Essigsäure gelöst. Andererseits löst man 920 Th. Ferrosulfat in 2720 Th. destillirten Wassers und 800 Th. verdünnter Essigsäure. Beide Lösungen werden unfiltrirt zusammengeworfen, die Mischung wird mit 820 Th. Weingeist (91%) versetzt und nach einigen Stunden filtrirt. Das Filtrat wird in halb gefüllten Flaschen unter häufigerem Umschütteln und Oeffnen der Gefässe etwa 2 Monate an einem kühlen Orte bei Seite gestellt. Die filtrirte Flüssigkeit besitzt dann die vorschriftsmässige dunkelrothe Farbe, den charakteristischen Geruch, das spec. Gew. 0,979—0,981 und enthält 1,095—1,131% Fe.

Die *Darstellung von Liquor Plumbi subacetici* lässt sich nach E. M. Post<sup>4)</sup> einfacher und bequemer bewerkstelligen wenn man zu der in älteren Zeiten gepflegten Methode zurückkehrt und lediglich auf kaltem Wege arbeitet. Für kleinere Defecturen ist

1) Pharm. Ztg. 1896, 288.

2) ebenda, 21.

3) ebenda, 82.

4) Amer. Journ. of Pharm 1896, 8.



der Vorschlag Post's jedenfalls nicht von der Hand zu weisen und es lohnt sich vielleicht, die Angaben desselben, dass das Endproduct der Darstellung in der Kälte dem nach Vorschrift des Arzneibuches erhaltenen Bleiessig gleich sei, nachzuprüfen. Die von ihm vorgeschlagene Methode ist sehr einfach. Der Bleizucker wird in Wasser gelöst, der Lösung unter stetem Schütteln die Bleiglätte zugefügt und dann so lange tüchtig geschüttelt, bis die im Anfang lebhaft goldgelbe Farbe sich etwas gebleicht hat, was innerhalb 5 Minuten bereits geschehen ist. Dann füllt man das Ganze mit der nothwendigen Menge Wassers auf und stellt die Flasche unter öfterem Umschütteln so lange bei Seite, bis der Bodensatz rein weiss geworden ist.

So empfahl auch C. E. Smith<sup>1)</sup> die *Darstellung von Liqu. plumbi subacetici* auf kaltem Wege und machte nachfolgenden Vorschlag zur Prüfung desselben. Man wägt 4 g desselben in eine 200 cc fassende Glasflasche, fügt 80 cc  $\frac{1}{10}$  Normaloxalsäure hinzu und füllt mit destillirtem Wasser bis zu 200 cc auf. Dann mischt man gut durch, lässt klar absetzen, filtrirt oder pipettirt 100 cc ab und setzt 10 cc 10%iger Schwefelsäure zu. Nach dem Erhitzen der Lösung titirt man die überschüssige Oxalsäure mittels  $\frac{1}{10}$  Permanganatlösung zurück und berechnet dann den Subacetatgehalt nach der Erfahrung, dass je 1 cc  $\frac{1}{10}$  Normaloxalsäure 0,013662 g  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{PbO}]$  entspricht. Das specifische Gewicht des Bleiessigs hat das D. A.-B. auf 1,235—1,240 festgesetzt. Nach den Untersuchungen von Smith zeigt ein 25 % Subacetat enthaltender Bleiessig jedoch das specifische Gewicht 1,2485 bei 15°, so dass es vielleicht angezeigt wäre, in Zukunft ein solches von 1,245—1,250 zu verlangen, vorausgesetzt, dass der officinelle Liquor Plumbi subacetici einen abgerundeten Gehalt von 25 % haben soll.

*Bleitetracetat* erhält man nach Kutschinson und Pollard<sup>2)</sup>, wenn man Mennige in Eisessig löst.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$  krystallisirt im monosymmetrischen Systeme. Wasser zersetzt es in Bleioxyd und Essigsäure, mit gasförmigem Chlorwasserstoff liefert es Bleitetrachlorid, während mit wässriger Salzsäure auf Zusatz von Ammoniak das Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$  erhalten wird. Auch ein dem Bleitetracetat analog zusammengesetztes Propionat  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4$  wurde dargestellt.

*Acidum thioaceticum*<sup>3)</sup>,  $\text{CH}_3\text{C}:\text{O}(\text{SH})$  ist eine gelbliche, beim Altern gelbe Flüssigkeit von stechendem, den organischen Schwefelverbindungen eigenem Geruch, löslich in Wasser und Alkohol. Theoretischer Siedepunct: 93° C. Siedepunct der Handelswaare: 90—100° C.

Man nahm bisher an, dass als *Oxydationsproducte der Fettsäuren* gewöhnliche Baldriansäure auftritt neben den normalen Formen der Butter-, Caprol-, Caprin-, Oenanthyl- und Pelargon-

1) Pharm. Review 1896, 11.

2) Chemiker Ztg. 1896, 20. 154.

3) E. Merck, Jahresbericht 1896.

säure. Diese Zusammenstellung hat T. Marie<sup>1)</sup> zu neuen Versuchen veranlasst, welche ergaben, dass auch die Baldriansäure normale Säure ist. Der Beweis dafür wurde geführt 1. durch die Löslichkeit und die Form des Baryumsalzes; 2. durch den Geruch und den Siedepunkt (184—185°) der isolirten Säure.

Sehr beachtenswerthe Beiträge zur *Darstellung der Ester* sind von E. Fischer und A. Speier<sup>2)</sup> geliefert worden; dieselben widerlegen die herrschende Annahme, dass die Esterbildung durch eine grössere Menge Mineralsäure günstig beeinflusst wird (Bereitung der Ester durch Sättigen der alkoholischen Lösungen mit Chlorwasserstoff) und erbringen den Beweis, dass in vielen Fällen bei Anwendung von wenig Mineralsäure die Operation bequemer und die Ausbeute besser wird. Insbesondere empfiehlt sich dies Verfahren, wenn concentrirte Mineralsäuren auf die Reactionsproducte zerstörend wirken könnten. Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch H. Goldschmidt<sup>3)</sup> bei Versuchen zur Esterificirung durch alkoholische Salzsäure.

*Aethylum formicum*<sup>4)</sup> (Aethylformiat, Ameisensäureäthylester)  $CHO_2.C_2H_5$ . Nach Pürsichkernen riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,937; Siedepunct bei 54,4° C., löslich in ca. 10 Theilen Wasser. Die Dämpfe des stark mit Luft verdünnten chemisch reinen Aethylformiats hindern nach G. P. Drossbach<sup>5)</sup> mit grosser Sicherheit in Folge der Abspaltung von Alkohol und Ameisensäure die Entwicklung von Bacterienculturen. Das Aethylformiat verursacht beim Einathmen keinerlei Unannehmlichkeiten, zugleich werden hierdurch etwa bestehende Beschwerden der Respirationswege wie Kehlkopf- und Rachenkatarrhe auffallend günstig beeinflusst.

Der sogenannte *obstartige Geruch verschiedener Aethyl- und Amylverbindungen* von G. Arends<sup>6)</sup>. Ameisensäureäthylester, kurzweg Ameisenäther genannt, wird beschrieben als von rumartigem Geruch. Man könnte mit noch mehr Berechtigung sagen von arrakartigem Geruch, denn das Aroma des Rums wird in der Hauptsache nicht durch Ameisenäther bedingt, wohl aber der anregende Geruch des Arraks. Beide Getränke wurden früher für echt erklärt, wenn man in ihnen Ameisenäther nachweisen konnte, ein Kriterium, welches heute keinen Werth mehr besitzt, nachdem die künstlichen Rum- bzw. Arrakessenzen ebenfalls mit Ameisenäther hergestellt werden. Unrichtig ist die Angabe, dass eine Mischung von letzterem mit Alkohol als Rumäther in den Handel gebracht wird, denn unter dieser Bezeichnung kommen Flüssigkeiten zum Verkauf, welche neben Aethylformiat grosse Mengen Aethylbutyrat enthalten (neben anderen Ingredienzen), da diese beiden Ester zusammen erst den rumartigen Geruch entwickeln.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 6 Ser. Tome III. p. 58.  
deutsch. Chem. Ges. 1895, 3252. 3) Ebenda 1895, 3218.  
Jahresbericht 1896. 5) Wien. med. Presse 1894. S. 2042.  
Ztg. 1896, 159.

2) Ber. d.  
4) E. Merck.  
6) Pharm.

Ein lediglich aus verdünntem Ameisenäther bestehender Rumäther würde wenig Abnehmer finden. — Buttersäureäthylester, Butteräther genannt, soll einen ananasähnlichen Geruch besitzen und in alkoholischer Lösung 1:10 als Ananasessenz gebraucht werden. Es kommen sowohl Isobuttersäureäthylester als auch der Ester der normalen Buttersäure in den Handel. Beide riechen ähnlich, aber nicht gleich. Jedenfalls ist der Geruch von beiden in reinem Zustande ein eigenthümlich strenger, die Athmungswerkzeuge angreifender zu nennen. Erst bei grosser Verdünnung erscheint er weniger unangenehm, ananasähnlich wohl aber nur mit Zuhülfnahme von sehr viel gutem Willen. Als man den Butteräther noch aus der Butter herstellte durch Verseifen derselben und Zersetzen der Seife mit Alkohol und Schwefelsäure, war es eher berechtigt, den Geruch des durch Destillation erhaltenen, verdünnten Productes mit dem Aroma der Ananas zu vergleichen, denn dieses Destillat enthielt noch verhältnissmässig grosse Mengen von Capron-, Caprin- und Caprylsäureestern, welche in Gemeinschaft mit dem Butteräther und noch weiteren Zusätzen erst die sogen. Ananasessenz bilden. Auch hier sind die in manchen Werken zu findenden Angaben mit Vorsicht aufzunehmen, denn zu einer guten Ananasessenz gehört mehr als verdünnter Butteräther. Valeriansäureäthylester, der sogen. Baldrianäther, soll angenehm nach Aepfeln riechen und als Aepfelöl in den Handel kommen. Letzteres gilt nur noch für England, wo man sich von den Bezeichnungen Aple-Oil, Pine-Aple-Oil, Pear-Oil u. s. w. für verschiedene reine Ester noch nicht hat freimachen können, obgleich diese Bezeichnungen zur Zeit keine Berechtigung mehr haben. Einen angenehm äpfelartigen Geruch besitzt der Baldrianäther in reinem Zustande nicht. Der Geruch erinnert sehr deutlich an Valeriansäure und ist wie derjenige des Butteräthers, wenn auch nicht in so unangenehmem Maasse, lästig und streng. Die Verwendung eines verdünnten Baldrianäthers als Aepfeläther oder Aepfelessenz ist jedenfalls nicht anzurathen, denn die im Handel befindlichen derartigen Fabrikate enthalten in der Hauptsache zahlreiche andere Ester neben einer geringen Menge Valeriansäureester; es gibt aber auch recht gute Aepfeläther oder -Essenzen, die keine Spur von Baldrianäther erkennen lassen. Mit viel grösserem Rechte könnte man vom Valeraldehyd behaupten, dass er einen äpfelartigen Geruch besitzt, doch ist auch dies Geschmackssache (oder eigentlich wohl Geruchssache). — Mehr Berechtigung hat die oft gebrauchte Bezeichnung obstartig oder fruchtartig für den Geruch der verschiedenen Ester des Amylalkohols, aber nur in sehr starker Verdünnung, denn alle Amyl-ester riechen in reinem Zustande intensiv süsslich, die Athmungswerkzeuge angreifend, Kopfschmerzen erregend. Wer in absolut reines Amylbutyrat hineinriecht, wird jedenfalls nicht an Ananas oder so etwas Aehnliches denken, vielmehr froh sein, wenn er wieder frische Luft athmen kann. — Essigsäureamylester, Amylacetat, riecht von allen Amyleestern am reinsten und angenehmsten

und hat jedenfalls Veranlassung dazu gegeben, die hier in der Verdünnung berechnete Bezeichnung obstartig auch auf die anderen Ester zu übertragen. Eine alkoholische Lösung von Amylacetat mit etwas Essigäther, die als Birnenessenz empfohlen wird, gibt nur ein minderwerthiges Gemisch. — Ameisensäureamylester, Amylformiat, riecht dem Amylacetat ähnlich, kann aber ebenfalls nicht ohne Weiteres als Birnenessenz oder Birnenöl Verwendung finden, wie dies in manchen Werken angegeben wird. — Buttersäureamylester, Amylbutyrat, je nach der Darstellung aus Isobuttersäure oder Normalbuttersäure von mehr oder weniger strengem, die Athmungswerkzeuge angreifendem Geruch, wird wie der Aethylester in manchen Werken als Ananasöl bezeichnet und soll in alkoholischer Lösung einen ananasähnlichen Geruch und Geschmack besitzen. Das ist ebenso anzuzweifeln wie bezüglich des Butteräthers. Auch das Amylbutyrat gewinnt erst in Verbindung mit anderen Aethern und Estern einen in verdünntem Zustande der Ananas ähnlichen Geruch, von einem fruchtartigen Geschmack des reinen Esters kann nicht die Rede sein. — Valeriansäureamylester, Amylvalerat, der als Aepfelöl bezeichnet wird und einen angenehmen äpfelartigen Geruch besitzen soll, erinnert in reinem Zustande durch seinen Geruch direct an Amylalkohol und Valeriansäure, wenn der Geruch auch in sehr starker Verdünnung an Schärfe einbüsst. Jedenfalls kann eine Lösung von Amylvalerat in Alkohol ohne Weiteres nicht als Fruchtenessenz Verwendung finden, wie man dies da und dort liest. Wenigstens würde nur ein sehr fragwürdiges Product erhalten werden.

Zur *Darstellung von Salpetersäuremethylether* mischt man nach Delepine<sup>1)</sup> 100 cc concentrirte Schwefelsäure mit 150 cc 36 % Salpetersäure und kühlt die Mischung auf 12° ab, ferner fügt man zu 150 cc 98 bis 99 %ig. Methylalkohol allmählich 50 cc Schwefelsäure mit der Vorsicht zu, dass die Temperatur 12 bis 14° nicht übersteigt. Die gebildete Methylschwefelsäure setzt man dem Salpeter-Schwefelsäuregemisch unter Abkühlen nach und nach zu. Das Gemisch giesst man in einen Cylinder von 1 L Inhalt und fügt auf einmal unter Umrühren 100 cc Schwefelsäure zu; die Temperatur steigt dabei auf 20° und nach einiger Zeit schwimmt der gebildete Aether auf der sauren Flüssigkeit. Nach dem Trennen im Scheidetrichter und Auswaschen mit Alkali gewinnt man den Salpetersäuremethylester rein durch Rectification als eine bei 66° destillirende Flüssigkeit.

Ausführliche *Mittheilungen aus der Litteratur über den Formaldehyd* veröffentlichte J. Altschul<sup>2)</sup>.

B. Tollens und M. Schulz<sup>3)</sup> berichteten über die *Verbindungen der mehrwertigen Alkohole mit Formaldehyd*. Bei zahlreichen Synthesen mittels Formaldehyds tritt der Sauerstoff der

1) Bull. Soc. Chim. 1895, 1044. d. Pharm Centralh. 1896, 30.

2) Pharm. Centralh. 1896, 185 u. f. 797 u. f.

3) Liebigs Ann. d. Chem. 1895, 289. 20.

letzteren mit 2 Wasserstoffatomen der reagirenden Substanz als Wasser aus, und Methylen tritt an deren Stelle ein. Meistens ist es an Stickstoff oder Kohlenstoff gebundener Wasserstoff, welcher austritt, es kann jedoch auch Hydroxylwasserstoff auf dieselbe Weise reagiren. In diesem Falle erhält man Körper, bei denen das Methylen durch zwei Sauerstoffatome mit den betreffenden Substanzen zusammenhängt, als Methylenäther. Da diese Verbindungen analog den Acetalen und Benzalen, welche der Acetaldehyd und der Benzaldehyd liefern, mittels des Formaldehyds entstehen, so bezeichnen sie die Verfasser als Formale. Bei der Darstellung einer Reihe von Formalen mehrwerthiger Alkohole der Fettsäuregruppe ergab sich, dass der Formaldehyd mit den mehrwerthigen Alkoholen Formale liefert, in welchen bei den geradwerthigen Alkoholen alle Hydroxylwasserstoffe, bei den ungeradwerthigen dagegen alle Hydroxylwasserstoffe bis auf einen durch Methylen ersetzt sind. Mannit und Sorbit lieferten dementsprechend Mannit-tri-formal  $C_6H_8O_6(CH_2)_3$  und Sorbit-tri-formal  $C_6H_8O_6(CH_2)_3$ , Adonit liefert das noch ein Hydroxyl enthaltende Adonit-di-formal  $C_6H_8O_5(CH_2)_2$ , Erythrit und Pentaerythrit lieferte Diformale.

Die reducirende Kraft und die *quantitative Bestimmung des Formaldehyds* behandelte ein Aufsatz von B. Grützner<sup>1)</sup> im Archiv der Pharm., Bd. 234, Heft 8. Nach den Versuchen des Verfassers muss man annehmen, dass Formaldehyd freie Chlorsäure zu reduciren vermag, nicht aber chlorsaure Salze. Es geht aber auch die freie Chlorsäure nicht sofort in Chlorwasserstoffsäure über, sondern es bilden sich zunächst niedrigere Sauerstoffsäuren und dann entsteht durch weiteren Zerfall Chlor, welches die nebenbei sich bildende Ameisensäure in Kohlensäure und Salzsäure zerlegt. Ist jedoch Silberlösung zugegen, so verläuft der Reductionsprocess nach folgender Formel:  $HClO_3 + 3HCOH + AgNO_3 = 3HCOOH + AgCl + HNO_3$ . Durch weitere Versuche stellte Grützner fest, dass aus 1 Mol. Kaliumchlorat durch 3 Mol. Formaldehyd 1 Mol. Kaliumchlorid bzw. Silberchlorid entsteht. Er gründete auf diese Beobachtungen folgende Methode zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds auf maassanalytischem Wege: Annähernd 1 g  $KClO_3$  werden in einer Glasstöpselflasche in 20–30 g Wasser gelöst, dann 50 cc  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung, 5 cc der Formaldehydlösung und etwas Salpetersäure zugefügt. Man überbindet die Flasche mit Pergamentpapier und erwärmt unter zeitweiligem Umschütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im lauwarmen Wasserbade. Nach dem Erkalten wird, ohne dass das gebildete Chlorsilber zu entfernen wäre, der Ueberschuss der Silberlösung unter Anwendung von Eisenalaun als Indicator mit  $\frac{1}{10}$ -Normalrhodanammoniumlösung zurücktitrirt. Nach der Formel  $HClO_3 + 3HCOH = HCl + HCOOH$ ;  $HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$  entspricht dann 1 cc der  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung dem 10000. Th.

1) Archiv d. Pharmacie Bd. 234, Heft 8.

von 3 Mol. Formaldehyd = 0,0090 g HCOH. Die ursprünglich vorhandene Menge von Formaldehyd ergibt sich dann durch Multiplication der verbrauchten Kubikcentimeter Silberlösung mit 0,009. Durch Wägung des ausgeschiedenen Chlorsilbers kann man die maassanalytisch gewonnenen Resultate auf gravimetrischem Wege in demselben Arbeitsgange controliren.

*Ein neues Verfahren zum Nachweis von Formaldehyd*; von Lebbin<sup>1)</sup>. Dasselbe beruht auf der Entstehung eines roth-gefärbten Condensationsproductes, welches der Formaldehyd mit Resorcin giebt.

Grützner<sup>2)</sup> berichtet über *Formaldehyd als Reductionsmittel* für chloresaurer Salze. Dieselben werden in salpetersaurer Lösung durch Formaldehyd quantitativ in Chloride übergeführt, so dass sich darauf eine einfache und ausführbare maassanalytische oder gewichtsanalytische Bestimmung von Chloraten gründen lässt. Umgekehrt kann ebenso einfach die Gehaltsbestimmung von Formaldehydlösungen durch überschüssig zugesetztes Kaliumchlorat und Bestimmung des entstandenen KCl ausgeführt werden.

*Neue Formaldehydverbindungen* beschrieb Altschul<sup>3)</sup>. In erster Linie bieten davon das Pentaglykol  $C(CH_3)_2(CH_2OH)_2$  und der Anhydroenneheptit theoretisches Interesse. Analog den Acetalen und Benzalen hat man auch die Reactionsproducte des Formaldehyd auf Alkohole erhalten und dieselben Formale getauft (nicht zu verwechseln mit der als Formalin in den Handel kommenden Formaldehydlösung). So wurden die Formale von Mannit, Sorbit, Adonit, Erythrit, Pentaerythrit und Glycerin erhalten. Ueber die Reaction von Formaldehyd auf Amidkörper, besonders auf Anilin, berichtet Altschul, dass dieselbe verschieden verläuft, je nachdem man ein oder zwei Moleküle Anilin mit Aldehyd in Reaction bringt und je nachdem der Process in saurer oder alkalischer Lösung vor sich geht.

Eine neue *Formaldehydlampe* wurde von G. Barthel<sup>4)</sup> in Dresden-Striesen in den Handel gebracht. Die Wirkung dieser nach Art der bekannten Löthlampen construirten Lampe besteht darin, dass durch einen gewöhnlichen Docht Methylalkohol in ein Rohr gesaugt wird, dort zur Verdampfung gelangt und nun als Dampf unter Mitreissen einer genau ausprobirten Menge Luft aus zwei Oeffnungen in dem über dem Dochtrohr liegenden Brennrohr ausströmt, woselbst das Gemisch nach dem Entzünden und nachdem die Kappe am Brennrohr heruntergeklappt worden ist, unter Zischen als Formaldehyd entweicht. Die im Innern des Brennrohres verbleibende Flamme verwandelt das aus Methylalkohol und Luft bestehende Gemisch fortdauernd in Formaldehyd, so lange noch Methylalkohol im Behälter vorhanden ist.

1) Pharm. Ztg. 1896, 681.

2) Chemiker-Ztg. 1896, 20, 257.

3) Pharm. Centralh. 1896, No. 18.

4) Pharm. Ztg. 1896, 413

(Abbildg.); Apoth.-Ztg. 1896, 395 (Abbildg.); Pharm. Centralh. 1896, 327 (Abbildg.).

*Darstellung von Formaldehyd für Desinfectionszwecke* von Société anonyme de l'Inst. Raoul Pictet in Freiburg i. Schweiz. D. R.-P. No. 88394. Um reinen, von giftigen Gasen (wie CO) freien Formaldehyd zu gewinnen, lässt man durch das Polymerisationsproduct des Formaldehyds, das feste Trioxymethylen, einen heissen Gasstrom (z. B. Luft) hindurchstreichen, welcher sich dabei unter Depolymerisation des Trioxymethylens zu Formaldehyd mit diesem beladet und dadurch ein concentrirtes Formaldehydgas zu Desinfectionszwecken liefert. Ein zu diesem Verfahren nothwendiger Apparat ist der oben genannten Firma ebenfalls patentrechtlich geschützt worden.

*Ueber die Bereitung reinen, gasförmigen Formaldehyds.* Die allgemeine Anwendung des Formaldehyds als Desinfectionsmittel leidet bekanntlich noch sehr unter dem Umstande, dass das Hoffmann'sche Verfahren keine genügende Ausbeute liefert, da nach Untersuchungen von Brochet<sup>1)</sup> beim Oxydiren des Methylalkohols unter dem Einflusse von glühendem Platin und Luft 85 bis 90 % des Alkohols vollkommen zu Wasser und Kohlensäure, resp. Kohlenoxydgas verbrannt werden. Ein weiterer Uebelstand ist der, dass die Entwicklungslampe (Gasspritze) unbeaufsichtigt in dem zu desinficirenden Raume steht, Explosionen mithin nicht rechtzeitig verhütet werden können. Brochet hat nun ein anderes Verfahren zur Entwicklung von Formaldehydgas ausgearbeitet, welches auf der Zersetzung von Trioxymethylen durch erwärmte Luft beruht. Nach zahlreichen Vorversuchen gelangte B. zu folgender einfachen Methode: Er lässt einen heissen Gasstrom über das zerkleinerte Präparat streichen. Der sich dabei bildende Formaldehyd ist in einer Verdünnung, welche eine Polymerisation ausschliesst. Das Verfahren besitzt den Vortheil, dass dabei Kohlenoxydgas nicht entstehen kann; ferner ist man in der Lage, die Entwicklungsapparate ausserhalb des zu desinficirenden Raumes aufzustellen und das antiseptische Gasgemenge, welches eine genau berechnete Menge des Formaldehyds enthält, von aussen in den Raum zu leiten. Ein auf diesem Principe beruhender Apparat unterliegt nicht der Gefahr des Explodirens oder Glühendwerdens, auch tritt kein unangenehmer Geruch auf, wie bei der unvollkommenen Verbrennung des Methylalkohols. Endlich findet keine Verdampfung von Wasser statt, welche dem Desinfectionsvermögen des Formaldehyds hinderlich sein könnte. Das Verfahren empfiehlt sich besonders zur Desinfection von Gegenständen, die unter der Anwendung feuchter Hitze leiden würden, so bei Manuscripten, Büchern, Aquarellen, Pelzwaaren, Objecten thierischen Ursprungs u. s. w.; man bringt solche Objecte in einen widerstandsfähigen Recipienten, erzeugt in diesem eine Luftverdünnung und lässt erwärmtes, über eine Schicht Trioxymethylen geleitetes Gas eintreten. Auf diese Weise ist man in der Lage, eine beliebige Menge von Formaldehyd mehr oder weniger lange

1) Comptes rendus CXXII, 1896, No. 4.

auf die zu desinficirenden Gegenstände einwirken zu lassen. Der Verfasser erwähnt zum Schluss, dass sein Verfahren bei der chemischen Analyse grosse Vortheile böte, indem es auf einfache Weise die Anwendung des Stromes eines reducirenden Gases (Formaldehyd) ermögliche. Das Vehikel muss in diesem Falle natürlich ein nicht oxydirendes Gas sein, also beispielsweise Stickstoff oder Kohlensäure.

*Desinfection grosser Räume durch Formaldehyd.* Bekanntlich war Trillat der erste, welcher die antiseptische Kraft des Formaldehyds erkannte und den Körper als Desinfectionsmittel in die Praxis einführte. Die Mängel, welche dem bisherigen Verfahren noch anhaften, sowie Vorschläge zu besseren Anwendungsweisen bespricht Trillat neuerdings in einer Mittheilung an die Pariser Akademie der Wissenschaften <sup>1)</sup>. Das gewöhnliche Abdampf- wie das Zerstäubungsverfahren einer Formaldehydlösung hat den Nachtheil, dass sich ein grosser Theil des Formaldehyds dabei polymerisirt, so dass nur ungefähr der fünfte Theil der angewendeten Substanz zur Wirksamkeit gelangt. Trillat empfiehlt die Verdunstung des Formaldehyds mit Hilfe von Wasserdampf oder Druck. Zu ersterem Zwecke giebt man die Formaldehydlösung in ein Gefäss, welches oben einige 20 Oeffnungen besitzt und mit einem bis auf den Boden reichenden Einlassrohr versehen ist. Der Dampf wird in einem kleinen Autoklaven erzeugt, welcher auf 120—130° erhitzt wird. Das Forttreissen des Formaldehyds durch den Dampf wird durch die Gegenwart indifferenten Substanzen oder von Salzen im Recipienten beschleunigt. Vier bis fünf Stunden des Durchstreichens von Dämpfen genügen, um ein Zimmer von 700 cbm Inhalt zu sättigen; nach 24 Stunden findet man in dem Raume keine pathogenen Keime mehr. Es bleibt bei dieser Methode leider mehrere Tage lang dem Zimmer ein recht unangenehmer Geruch anhaften, welcher von Trioxymethylen herrührt, welches sich an den Wänden festsetzt. Die Verdunstung durch Druck beruht auf dem Umstande, dass die Formaldehydlösung beim Erhitzen bis zu einem Druck auf drei bis vier Atmosphären gänzlich in Dampfform übergeführt werden kann. Der hierzu nöthige Apparat besteht einfach aus einem auf fünf Atm. geprüften Autoklaven. Eine halbe Stunde genügt, um fünf kg wässriger Lösung in trockene Dämpfe überzuführen, ohne Bildung von Polymerisationsproducten im Autoklaven. Dieses Verfahren dürfte für die Praxis das einfachste und aussichtsvollste sein, zumal dabei schädliche Gase (wie Kohlenoxyd etc.) nicht entwickelt werden und die Abtötung der Keime mit Sicherheit vor sich geht.

*Zur Bedeutung des Formalins, bezw. Formaldehyds als Desinfectionsmittel;* von K. Walter <sup>2)</sup>. Zahlreiche Versuche, welche

1) Comptes rendus; ausführlicher Bullet. général de Therap. 8. März 1896.

2) Zeitschr. f. Hyg. u. Infektkr. 1896, S. 421, B. XXI; durch Apoth.-Ztg. 1896, 570.



Walter mit Formalinlösungen und Formaldehyddämpfen anstellte, führten ihn zu folgenden Ergebnissen: 1. Formalin macht in Concentrationen von 1:10000 für Milzbrand, Cholera, Typhus, Staphylococcus pyogenes aur. und Diphtherie jedes Wachsthum unmöglich. 2. Als Gas hemmt es bereits in starker Verdünnung das Wachsthum. 3. Es tötet in 1 %igen Lösungen Reinoculturen pathogener Keime in 1 Stunde ab. In verdünnten alkoholischen Lösungen wird die Wirkung intensiver. 4. Mit 3 %ig. Lösungen, eventuell unter Alkoholzusatz, gelingt es, die Hände sicher keimfrei zu machen. 5. Durch Bestäuben mit Formalinlösungen und nachherigem luftdichten Abschluss kann man künstlich inficirte Stoffproben sterilisiren. 6. Durch Formalin beziehungsweise Formaldehyd gelingt es, auch im Grossen Ledersachen, Uniformen etc. sicher zu desinficiren, ohne die betreffenden Objecte irgend zu beschädigen. 7. Fäces werden bereits in 1 %ig. Lösung fast augenblicklich desodorirt und binnen 10 Minuten in 10 %ig. Lösung keimfrei. 8. Formalin leistet als Aetzmittel gute Dienste und 9. ist es ein gutes Conservierungsmittel. — Bei der Herstellung von Verdünnungen sollte als Einheit stets das Formalin als solches betrachtet werden. Da mit „Formalin“ eine 40 %ig. wässrige Lösung des Formaldehyds bezeichnet wird, so ist es unrichtig, wenn eine Lösung von 1 g Formaldehyd in 99 g Wasser als „1 %ig. Formalinlösung“ bezeichnet wird.

*Versuche über die Verwendbarkeit des Formaldehydgases zur Desinfection grösserer Räume; von E. Pfuhl<sup>1)</sup>.*

Nils Englund<sup>2)</sup> untersuchte am hygienischen Institut zu Stockholm, welche der vorgeschlagenen *Anwendungsarten des Formaldehyds zur Wohnungsdesinfection* am brauchbarsten seien. Er fand nachstehende zwei Methoden gegenüber den in Zimmern versteckten verschiedenen Bacterien höchst wirksam. 1. Spraymethode. Die Wände, Möbel etc. werden mit einer Lösung von 2 % Formaldehyd vollständig besprengt und das Zimmer dann 24 Stunden geschlossen gehalten. Für 1 qm genügen 60–70 cc obiger Lösung. 2. Abdunstung von Laken. Mit einer Lösung von 500 g Chlorcalcium in 1 Liter Formaldehydlösung (ca. 35 %) werden Laken getränkt und in dem betreffenden, 24 Stunden lang verschlossen gehaltenen Zimmer aufgehängt. 1 Laken von 2 qm genügt für 8 cbm; für 1 cbm des Zimmerraumes sind 60–70 cc der erwähnten Flüssigkeit nöthig. Für Pelzwaaren und Bücher ist Formaldehyd besonders nützlich. Die Spraymethode ist auch für ganze Wohnungen recht billig; bei der Arbeit müssen die Augen mittels besonderer Brillen, Mund und Nase durch eine baumwollgefüllte Maske und die Hände durch Handschuhe oder mit Vaseline geschützt werden.

1) Zeitschr. f. Hyg. u. Infektskr. Bd. XXII, 1896, S. 339; s. a. Apoth.-Ztg. 1896, 5, 802.

2) Hygien. Rundschau 1896, 369; durch Pharm. Centralh. 1896, 305.

*Ueber verschiedenartige Formaldehydlösungen und deren Wirkungen*<sup>1)</sup>. Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung zu Frankfurt a. M. von Dr. med. P. Rosenberg in Berlin. Als ganz unzweckmässig für Desinfectionszwecke bezeichnete der Vortragende die bisherige Verwendung einer wässrigen Formaldehydlösung, so auch die Methode, nach welcher durch glühendes Platin aus dem Holzgeist direct Formaldehyd abgespalten wird, und zwar insofern, als nebenher Kohlenoxydgas sich bildet. Weit vortheilhafter verwendet man zur Verdunstung das Dr. Oppermannsche Holzin, eine ca. 60 %ig. methylalkoholische Formaldehydlösung, welches auf einen Asbestteller gegossen mit Hilfe eines lange glimmenden Glühkörpers langsam und ohne Kohlenoxydentwicklung verdampft wird; für gewöhnliche Räume genügen 5 bis 15 cc Holzin. Dem Reize, welchen Formaldehyd auf die Schleimhäute und Respirationsorgane ausübt, begegnet Rosenberg durch Zusatz von geringen Mengen Menthol zum Holzin und nennt jetzt diese Mischung Holzinol. In Wohn- und Schlafräumen, wo mit Keuchhusten behaftete Kinder sich aufhalten, verdunstet, bewirkt das Holzinol eine wesentliche Herabminderung der Anfälle; ebenso günstig waren die Erfolge bei Lungenkranken. Die Wirkung des Holzins bespricht Rosenberg als eine derartige, die nicht nur eine Desinfection, sondern unter allen Umständen eine Sterilisation der Luft und der behandelten Gegenstände im Gefolge habe, was durch Culturversuche vorläufig für bewiesen gilt; auf Seidenfäden gestrichene Milzbrandsporen hatten in solch' desinficirten Räumen ihre Keimkraft verloren. Schon Lösungen 1 : 75 000 tödteten pathogene Keime ab, auf Grund dessen eine Lösung von zwei Esslöffeln Holzin in 10 Liter Wasser — 30 : 10 000 zum Aufwischen von Fussböden in Schul- und Krankenzimmern zu empfehlen ist. Nahrungsmittel, z. B. Fleisch, können, wenn sie den Holzindämpfen ausgesetzt waren und eventuell mit einer Gelatineschicht überzogen, die durch Holzin gehärtet ist, dauernd haltbar gemacht werden. Bei Infectionskrankheiten glaubt Rosenberg den Formaldehyd innerlich ebenfalls mit Erfolg anwenden zu können und benutzte er zu seinen Versuchen eine mit Formaldehyd gesättigte Milchzuckerlösung, Sterisol genannt, und sich selbst als Versuchsobject. Aeusserst geringe Dosen Formaldehyd (0,015—0,06 g pro die und per os genommen) ertheilten dem gelassenen Harn, welcher eiweissfrei geblieben war, nach seiner Präparirung als Nährboden für Typhusbacillen bactericide Eigenschaften. Die Abscheidung des Formaldehyds aus dem Blute und den Nieren geht nur allmählich von Statten; nach vier Tagen gab ammoniakalische Silbernitratlösung immer noch Formaldehydreaction.

*Die conservirenden Eigenschaften des Formalin (Formol)* stellt J. Blum<sup>2)</sup> auf Grund eigener Erfahrungen in folgender Weise zusammen: Formol härtet thierische Objecte, ohne sie schrumpfen

1) durch Pharm. Centralh. 1896, 709.

2) durch Pharm. Centralh. 1896, 534.

zu machen und ohne ihre mikroskopische Structur und Färbbarkeit zu zerstören. In Formol gehärtete Thiere bewahren zum grossen Theile ihre natürliche Form und Farbe. Das Auge bleibt in Formol wesentlich klarer als in Alkohol. Das Mucin der Schleim absondernden Thiere gerinnt nicht und bewahrt seine Durchsichtigkeit. Der Blutfarbstoff, der bei den in Formol gebetteten Gewebsstücken scheinbar verschwindet, wird durch hochprocentigen Alkohol rasch und besonders schön wieder hervorgerufen. Pflanzliche Gebilde werden in Formol mehr oder weniger gut conservirt; gut erhalten sich die meisten Früchte. Chlorophyll wird nicht ausgezogen, kann sich aber je nach der Beschaffenheit der Blätter mit der Zeit verändern. Die Erhaltungsdauer der übrigen Farbstoffe ist ebenfalls bei den einzelnen Pflanzen verschieden. Mikroskopische Schnitte von Pflanzen, die selbst längere Zeit dem Formol ausgesetzt sind, liefern schöne Präparate. Das verdünnte Formol ist nicht brennbar und ist wohlfeiler als der Alkohol. Die Verwendung des Formalin, also der 35–40 %ig. Lösung von Formaldehyd in Wasser (Formaldehydum solut.), geschieht zu den angeführten Zwecken, je nach der Beschaffenheit des Objectes, in Verdünnungen 1:10, 1:20, 1:30, 1:50. Das Eiweiss von Hühnereiern verliert durch Einlegen in eine 5 %ig. Formalinverdünnung seine Eigenschaft, in der Hitze zu gerinnen. Zum Conserviren von Nahrungsmitteln ist Formalin ungeeignet.

*Darstellung einer Verbindung aus Chloral und Hexamethylentetramin.* Von Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. (D. R.-P. 87933). Wenn man Chloral mit Hexamethylentetramin in wässriger Lösung zusammenbringt, so entsteht eine Verbindung, welche nadelförmige Krystalle bildet, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind und durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Formaldehyd zersetzt werden. Im geschlossenen Röhrchen schmelzen sie bei 139–140°. Die Verbindung soll zu medicinischen Zwecken angewendet werden.

Zur Darstellung von Aceton ist nach Maumené<sup>1)</sup> Strontiumacetat am geeignetsten. Dasselbe zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COO} \\ \text{CH}_3\text{COO} \end{array} \text{Sr} = \text{CO}_2\text{Sr} + \text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3$$

Bei der meist üblichen Anwendung von Calciumacetat ist die Ausbeute an Aceton eine weit geringere.

Geschichtliche Mittheilungen über Aceton und Acetonchloroform machte E. Squibb<sup>2)</sup>.

Arachinsäure stellte M. Baczewski<sup>3)</sup> in reinem Zustande aus dem Fette der Samen von Nephelium lappaceum dar. Die reine Arachinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$  schmilzt constant bei 77°. Von

1) Chemiker-Ztg. 1896, 20, 308.

2) S. Pharm. Ztg. 1896, 230.

3) Monatshefte f. Chemie 1896, 17, 588.

Derivaten derselben seien erwähnt: Bromarachinsäure:  $C_{20}H_{38}BrO_2$ , weisse, seidenglänzende Kryställchen, die in Alkohol, Aether, Petroläther und Chloroform leicht löslich sind. In alkoholischer Lösung mit alkoholischer Natronlauge lange am Rückflusskühler gekocht, geht sie in Oxyarachinsäure  $C_{20}H_{40}O_3$  über, welche äusserst zarte, lebhaft seidenglänzende Krystallblättchen bildet. — Amidoarachinsäure  $C_{20}H_{38}(NH_2)O_2$  wurde aus der Bromarachinsäure erhalten durch längeres Erhitzen der letzteren im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Ammoniak. Sie krystallisirt aus Eisessig in kleinen Blättchen.

*Ueber Cerotinsäure und Melissinsäure*; von T. Marie<sup>1)</sup>. Die Cerotinsäure stellt im reinen Zustande bei  $77,9^\circ$  schmelzende Nadeln dar, die sich leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, Benzin und Petroläther wie Aether lösen. Die Elementaranalyse ergab die Formel  $C_{26}H_{50}O_2$  oder  $C_{26}H_{48}O_2$ . Der Methyläther krystallisirt aus Methylalkohol in perlmutterglänzenden, mikroskopischen, bei  $60^\circ$  schmelzenden Nadeln; aus Aethyläther krystallisirt er in Nadeln, welche erst bei  $62,5^\circ$  schmelzen. Er entspricht der Formel  $C_{26}H_{50}O_2 \cdot CH_3$ . Der Aethyläther krystallisirt weniger schön; er schmilzt bei  $58-58,5^\circ$ , nach Krystallisation aus Aether bei  $60,5^\circ$ . Die Zusammensetzung wurde  $C_{26}H_{50}O_2 \cdot C_2H_5$  gefunden. Das Baryumsalz entspricht der Theorie nach der Formel  $(C_{26}H_{48}O_2)_2Ba = 15,23\% Ba$ ; Marie fand indessen in zwei Versuchen nur  $14,83\% Ba$ . Reine Cerotinsäure in kochender  $1\%$ ig. alkoholischer Lösung giebt auf Zusatz von Magnesiumacetat keinen Niederschlag. Lässt man dagegen die Lösung bis auf  $50^\circ$  erkalten, so scheidet sich alsbald das Salz ab, um sich nicht wieder aufzulösen, auch wenn man wieder zum Kochen erhitzt. Das Silbersalz bildet aus alkoholischer, schwach alkalischer Lösung der Säure, durch Silbernitrat gefällt, einen flockigen, weissen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung  $C_{26}H_{48}AgO_2$  besitzt.

Die Melissinsäure besteht ebenfalls aus schönen Krystallen. Sie schmilzt bei  $90,6^\circ$  und löst sich leicht in kochendem, nicht aber in kaltem Alkohol und Benzin. In reinem Zustande ist sie in heissem Methylalkohol wie in Aether fast unlöslich, während sich die Cerotinsäure in diesen Lösungsmitteln leicht löst, welche Eigenschaft zur Trennung der beiden Säuren benutzt werden kann. Die Analyse ergab die Formel  $C_{30}H_{60}O_2$ . Der Methyläther der Melissinsäure besitzt dasselbe perlmutterglänzende Aussehen wie der der Cerotinsäure. Schmelzpunct  $74,5^\circ$ . Der Aethyläther ähnelt dem der Cerotinsäure ebenfalls sehr. Schmelzpunct  $73^\circ$ .

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 16. Année. 6 Sér. T. III, 1896, No. 3.

f. Säuren der Formel  $C_nH_{2n}O_3$ ,  $C_nH_{2n}O_4$  u. s. w.

*Gährungsmilchsäure*, welche noch nicht völlig wasserfrei, sondern nur in sirupförmiger Gestalt bekannt war, ist von W. Dyes<sup>1)</sup> durch Destillation im luftverdünnten Raume rein erhalten worden. Die reine Gährungsmilchsäure  $C_3H_6O_3$  ist bei gewöhnlicher Temperatur eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich durch ihre Hygroskopicität auszeichnet, von 1.23 spec. Gewicht bei 25°. In starker Kälte erstarrt die reine Säure zu einem festen, krystallinischen Körper, dessen Schmelzpunct bei + 18° bestimmt wurde.

Unter den Namen *Actol* und *Itrol* kommen das milchsaure und das citronensaure Silber in den Handel. Beide finden als antiseptische Mittel Anwendung<sup>2)</sup>.

Die bekannte *Darstellung der Oxalsäure* aus Sägemehl durch Schmelzen mit Aetzkalk geht gut von Statten, wenn die stürmisch verlaufende Reaction durch Zugabe von gesättigten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen und aromatischen Reihe herabgedrückt wird. Das Verfahren ist patentirt<sup>3)</sup>.

Die *Oxalsäure* eignet sich nach H. Schroeder<sup>4)</sup> zum Conserviren der Farbe von Blumenblättern wie auch in 3 %iger Lösung zur Erhaltung der Farbe der Laubblätter. Filziges Papier wurde mit der Lösung getränkt und getrocknet, worauf man zwischen dem so präparirten Papier bei gewöhnlicher Temperatur die Blätter trocknete, indem man das Papier ein Mal in 24 Stunden wechselte.

*Zur Charakteristik und Trennung von Pflanzensäuren*; von L. Lindet<sup>5)</sup>. Die für diesen Zweck bisher bekannt gewesenen Reactionen leiden bekanntlich unter einer gewissen Unsicherheit. L. Lindet fand dagegen, dass sich die Salze gewisser Pflanzensäuren sehr wohl durch ihre Löslichkeitsverhältnisse charakterisiren lassen. So löst 95 grädiger Methylalkohol kalt nur 0,3 % saures Chinincitrat. Giebt man zu einer methylalkoholischen 2 oder 2,5 %ig. Citronensäurelösung Chinin, so löst sich dieses zunächst auf, worauf später ein voluminöser, krystallinischer Niederschlag von saurem Citrat entsteht, der bis 93 % der theoretischen Menge bilden kann. Ein Ueberschuss von Chinin löst das Präcipitat wieder auf; schliesslich krystallisirt neutrales Citrat aus, welches sich in Methylalkohol zu 3,3 % löst. Das saure wie das neutrale Chininmalat (Löslichkeit 8,2 resp. 8 %) bleiben dagegen unter denselben Bedingungen in Lösung. Die Gegenwart von Apfelsäure hindert ein wenig die Fällung des sauren Chinincitrats. Auch das saure wie das neutrale Oxalat (Löslichkeit 9,2 resp. 8,2 %) bleiben in Lösung, die Oxalsäure vermehrt indessen die Löslichkeit des

1) Dissertation d. Verf. 1895.

2) Pharm. Ztg. 1896, 195.

3) Pharm. Centralh. 1896, 798.

4) Amer. Journ. Pharm. 1896, 132;

Chem. Ztg. 1896, Rep. 89.

5) Compt. rend. CXXII, 1896, No. 20.

Chinincitrats weit erheblicher als die Apfelsäure. Cinchonin wird aus methylalkoholischer Lösung durch Apfelsäure unter denselben Bedingungen gefällt wie das Chinin durch Citronensäure, doch löst sich das Cinchoninmalat in Methylalkohol zu 2,5 %. Das saure Cinchonintartrat löst sich zu 20,6 %, das saure Citrat, Oxalat und Succinat krystallisiren nur aus sirupdicken Lösungen; die Säuren vermehren sämmtlich die Löslichkeit des Cinchoninmalats in Methylalkohol. Zur Trennung der Säuren engt man den Pflanzensaft im Vacuum ein und nimmt ihn mit stärkstem Methylalkohol auf. Enthält der Saft Kaliumbitartrat und freie Weinsäure, so behandelt man ihn vorher mit Alkohol und Aether, um den Weinstein zu trennen und die Weinsäure in der alkoholisch-ätherischen Lösung durch Zusatz von Kali zu fällen. Alle übrigen Säuren werden durch basisches Bleiacetat gefällt und durch Schwefelwasserstoff regenerirt. Da die concentrirten Säuren in Methylalkohol gelöst sind, so verdünnt man ein bekanntes Volumen der Flüssigkeit mit Methylalkohol bis zu einen ungefähren Gehalt von 2,5 % Säure und giebt successive Chininpulver hinzu, bis beim Agitiren eine krystallinische Masse entsteht, wobei ein Ueberschuss von Chinin vermieden werden muss. Hat man so die nöthige Menge Chinin zugegeben, so giebt man zu dem Rest der Flüssigkeit die theoretisch nöthige Quantität, filtrirt nach 24 Stunden Ruhe ab und verfährt mit den Mutterlaugen wieder ebenso. Ist ein Citratniederschlag nicht entstanden, Citronensäure also nicht vorhanden, so prüft man auf Apfelsäure durch Hinzufügen steigender Mengen von Cinchonin zu der concentrirten methylalkoholischen Lösung. Im Falle beide Säuren zugleich vorhanden sind, kann man, wenn kein Chinin mehr fällt, das Cinchonin hinzufügen, dessen Wirkung durch Chinin im Ueberschuss nicht gehindert ist. Aus den erhaltenen Salzen kann man leicht die Säuren erhalten, indem man die Salze in wässriger Lösung mit Ammon behandelt, um die Alkaloide zu fällen, die Säuren an Blei bindet und durch Schwefelwasserstoff regenerirt.

*Ueber die Löslichkeit der Citronensäure in Aether*, welche von den Handbüchern sehr verschieden angegeben wird, stellte H. Wastenson <sup>1)</sup> Versuche an. Bei 18° wurde mit Hilfe von fein pulverisirter Citronensäure eine gesättigte Lösung dargestellt. Von der überstehenden Flüssigkeit wurden 10 cc abgehoben, der Aether durch Verdunsten entfernt, dann mit Normal-Natronlauge titrirt. Das spec. Gew. der Aetherlösung war bei 18° 0,751. 7,51 g dieser Lösung erforderten 12,7 cc 0,5 Normal-Natronlauge, entsprechend 0,4445 Citronensäure. 1 g Citronensäure löst sich also in 15,895 g käuflichen Aether oder rund 1 in 16.

Von Verunreinigungen kommen in Betracht Schwefelsäure, Schwermetalle, Blei, Kalk, Weinsäure. H. Wastenson hat die

---

<sup>1)</sup> Nordisk farmaceutisk Tidskrift 1896, 505, 529; Pharm. Centralh. 1896, 815.

von den Pharmakopöen gegebenen Untersuchungsmethoden in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Aus seinen Beobachtungen sei Folgendes mitgetheilt: In reiner wässriger Lösung können leicht noch 0,01 % Schwefelsäure nachgewiesen werden, in mit Ammoniak theilweise neutralisirter Lösung nicht weniger als 1 %. In reiner wässriger Lösung konnte 0,1 % Bleioxyd, in nahezu neutralisirter Lösung 0,01 % nachgewiesen werden. 0,1 % CaO gaben in reiner Wasserlösung in 10 Minuten eine Reaction, während in mit Ammoniak nahezu gesättigter Lösung erst über 1,5 % zu entdecken waren. Weinsäure war mit wässriger Lösung von Kaliumacetat bequemer nachzuweisen als mit alkoholischer Lösung.

Ueber *Natrium-Citro-Phosphat-Lösung* bringt Will. C. Weskott<sup>1)</sup> bemerkenswerthe Mittheilungen. Das Natriumphosphat, bekanntlich in grösseren Dosen ein gutes Abführmittel, kommt in verschiedenen Formen mit citronensaurem und salpetersaurem Natrium vereinigt auf dem amerikanischen Medikamentenmarkte vor, und zwar in Lösungen, welche mehr als die in Wasser lösliche Menge von Natriumphosphat enthalten. Die übrigen Substanzen müssen daher augenscheinlich die Löslichkeit dieses Salzes erhöhen; zugleich dienen sie zur Verbesserung des Geschmacks desselben. Verfasser stellte nun Versuche an, um die besten Lösungsverhältnisse zu ermitteln, er fand, dass Gemische von 100 Th. Natriumphosphat mit 10 Th. Citronensäure beim Zusammenreiben flüssig werden, und dass hierzu 5 Th. Natriumnitrat gemischt werden können, ohne dass das Gemenge fest wird. Ein in V. S. A. sehr gangbares Präparat (Melachol) besteht aus 100 g kryst. Natriumphosphat, 2 Th. Natriumnitrat und 13 g Citronensäure. Man reibt die Substanzen bis zur Verflüssigung und füllt mit Wasser bis zu 100 cc auf.

Die *Eigenschaften der reinen Agaricinsäure* beschrieb Körner<sup>2)</sup>. Danach stellt dieselbe perlmutterglänzende, bei 141,5 bis 142° schmelzende Krystallblättchen dar, welche in 75 Th. absoluten Alkohols und in 180 Th. 90 %igen Spiritus löslich sind. In siedendem Wasser löst sich die Säure zu einer fast farblosen Flüssigkeit, scheidet sich aber nach dem Erkalten wieder ab. Bezüglich des übrigen chemischen Verhaltens der Säure sei auf die Originalarbeit verwiesen.

P. Walden<sup>3)</sup> berichtet über interessante Versuche über die gegenseitige *Umwandlung optischer Antipoden*. Von der Linksäpfelsäure ausgehend stellte er durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> eine Chlorbernsteinsäure dar, die rechtsdrehend ist. Wurde in dieser Rechts-Säure das Chlor durch Hydroxyl ersetzt, so gelangte er zu einer rechtsdrehenden Aepfelsäure, die also den optischen Antipoden zum Ausgangsmaterial (Linksäpfelsäure) darstellt. Behandelt man

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, No. 5.

2) Pharm. Ztg. 1896, No. 76.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 29, 133.

diese Rechtsäpfelsäure wiederum mit  $PCl_5$ , so resultirt eine Linkschlorbernsteinsäure, welche der optische Antipode der obenerwähnten Rechtschlorbernsteinsäure ist. Ihrerseits liefert nun diese Linkschlorbernsteinsäure beim Ersatz des Chlors durch Hydroxyl eine Linksäpfelsäure, d. h. sie verwandelt sich zurück in das ursprünglich angewandte Material. — Dieser Kreisprocess liefert die Methode für die directe Umwandlung des einen optischen Isomeren in seinen Antipoden, ohne erst die racemische Form heranziehen zu müssen, wenn das aktive asymmetrische Kohlenstoffatom direkt mit einer Amido- oder Hydroxylgruppe oder mit Halogen verbunden ist.

*Linksweinsäure* erhält man nach W. Markwald<sup>1)</sup> bequem auf folgende Weise. Man trägt in eine siedende wässrige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins portionsweise ein und fügt soviel Wasser hinzu, als zur Bildung einer klaren Lösung erforderlich ist. Beim Erkalten krystallisirt reines linksweinsaures Cinchonin aus, das nach eintägigem Stehen abfiltrirt wird. Es wird in das Bleisalz übergeführt, und durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure die Linksweinsäure gewonnen. — Aus der Mutterlauge des l-weinsauren Cinchonins beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation von rechtsweinsaurem Cinchonin; der Rest der letzteren Säure wird durch Ueberführung in das Natriumammoniumsalz und Einengen zur Krystallisation erhalten.

Ueber die *Umwandlung der Weinsäure durch Wasserstoffsuperoxyd* hat Fenton<sup>2)</sup> Versuche angestellt. Wenn man Weinsäure bei Gegenwart eines Eisensalzes mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so entsteht eine blaue Färbung, welche von der Bildung einer neuen Säure abhängt. Diese neue Säure, der die Gesamtformel  $C_4H_4O_6H_2O$  (Weinsäure minus  $H_2$ ) zukommt, ist als Dihydroxymaleinsäure zu betrachten und soll folgende Constitutionsformel haben:  $COOH.COH.COH.COOH$ .

Zur Darstellung von *Aluminium acetico-tartaricum* wurde folgende Vorschrift mitgetheilt: 30 Th. Aluminiumsulfat, 36 Th. verdünnte Essigsäure, 13 Th. Calciumcarbonat und 100 Th. Wasser werden, wie bei Liquor Aluminii acetici im D. A.-B. angegeben, umgesetzt, die filtrirte Lösung mit einer Auflösung von 17 Th. Weinsäure in 20 Th. Wasser vermischt und die Mischung in Porcellanschalen unter Umrühren bis zur dicken Sirupconsistenz eingedampft. Die erkaltete dicke Masse giesst man in dünner Schicht auf Glasplatten oder Porcellanteller aus, trocknet bei etwa  $30^\circ$  und streicht die getrocknete, glasige Masse dann in bekannter Weise mit dem Messer ab<sup>3)</sup>.

Zur *Prüfung von Weinstein* auf freie Weinsäure und den Gehalt an Bitartrat verfährt man nach C. A. Hill<sup>4)</sup> in folgender

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 29, 42.  
1896, 882.

3) Südd. Apoth.-Ztg. 1896, No. 65.

4) Pharm. Journ. 1896, 1346; Pharm. Ztg. 1896, 310.



Weise: 2—3 g desselben werden in einem Reagensglase mit nur einigen Kubikcentimetern kalten Wassers durchgeschüttelt und sogleich filtrirt. Dem Filtrate fügt man einige Tropfen concentrirter neutraler Kaliumtartratlösung zu, durch welche bei Gegenwart von freier Weinsäure Kaliumbitartrat gefällt werden würde. Die neutrale Kaliumtartratlösung stellt man sich durch Zufügen von Weinsäure zu Kalilauge her, bis keine Weinsäure mehr gelöst, sondern Kaliumbitartrat ausgeschieden wird. Ist in dem zu prüfenden Weinstein freie Säure nicht vorhanden oder die Menge derselben vorher bestimmt worden, so kann man den Gehalt an Bitartrat durch Titration leicht ermitteln. Man bringt 1 g der Substanz in einen Kolben und fügt einen geringen Ueberschuss  $\frac{1}{5}$ -Normalnatronlauge hinzu. Nach dem Erwärmen und Wiederkalten der Lösung titrirt man den Ueberschuss an Alkali mit  $\frac{1}{5}$ -Normalschwefelsäure zurück unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Aus den verbrauchten Kubikcentimetern Natronlauge berechnet man das vorhanden gewesene Bitartrat.

Die Prüfung von *Tartarus depuratus* auf Calciumbitartrat behandelte eine Arbeit von H. Enell<sup>1)</sup>. Verf. hat die vorhandenen Prüfungsmethoden auf ihre Brauchbarkeit untersucht und gefunden, dass die Biltz'sche Methode, welche auch in das D. A.-B. Aufnahme gefunden hat, nicht die ihr zugeschriebene Empfindlichkeit besitzt. Dagegen ist besonders zum Nachweis kleiner Mengen von Calciumbitartrat die Methode von Almén sehr brauchbar, welche auf der Umwandlung des Kalkes in Chlorcalcium, dann in oxalsäuren Kalk und Titration der Oxalsäure mittels Kaliumpermanganats beruht. Auf solche Weise lassen sich nach Enell noch 0,12 bis 0,14 % Calciumbitartrat im Weinstein nachweisen, während die Biltz'sche Probe, wenn man nach Vorschrift des D. A.-B. die Beobachtungsdauer nicht über eine Minute ausdehnt, nur noch etwa 0,4 bis 0,5 % Calciumbitartrat erkennen lässt. Gleichzeitig studirte Enell die Löslichkeitsverhältnisse des Calciumtartrates<sup>2)</sup>. Dasselbe löst sich in Wasser im Verhältniss 1 : 2280—2540, in concentrirter Essigsäure 1 : 3850, in 25 %ig. Essigsäure 1 : 296—303. In concentrirter Weinsteinlösung ist es nicht, wie von verschiedenen Seiten angegeben worden ist, leichter löslich als in Wasser.

*Lithium bitartaricum* (*Tartarlithine*)  $\text{LiC}_4\text{H}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ein weisses, in Wasser lösliches Pulver, wird von amerikanischen Aerzten gegen diejenigen Formen von Zahnstein gegeben, in denen die Kalkabscheidungen an der Zahnwurzel neben dem gewöhnlich vorkommenden Calciumcarbonat und -phosphat eine beträchtliche Menge von Harnsäure, sowie von harnsaurem Calcium und Natrium enthalten<sup>3)</sup>.

Zur Kenntniss der *Rapinsäure*, der Säure des Rüßöls, welcher Reimer und Will die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_8$  zugeschrieben hatten, lieferte J. Zellner<sup>4)</sup> einige Beiträge. Bei der Reduction der

1) Pharm. Ztg. No. 60; Nord. Farm. Tidskr. 1896, No. 11.

2) Pharm. Ztg. No. 58.

3) E. Merck, Jahresbericht 1896.

4) Monatsh. f. Chemie (Wien) XVII, 1896, Heft 4.

Rapinsäure (durch Jodphosphor) erhält man ausschliesslich Stearinsäure. Die Analyse des Zinksalzes ergab die Formel  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Zn$ , entspricht daher nicht den für dieses Salz bisher veröffentlichten. Nach Allem ist die Rapinsäure, wenn ihr auch obige Formel zukommt, nicht identisch mit der gewöhnlichen Oelsäure, da sie die Elaidinprobe nicht zeigt. Um den Ort der Doppelbindung zu ermitteln, müssten weitere Versuche unternommen werden.

Eine neue ungesättigte Fettsäure Namens Isaninsäure hat Armand Gautier<sup>1)</sup> aus den I'Sano-Körnern, unter den M'Pongo's als Ungueko bekannt, den Samen einer in Loango heimischen Olacinee, gewonnen. Die 3 cm lange Steinfrucht besitzt einen 2,7 cm langen, braunen, eiförmigen Kern mit öligem, nicht mehligem Eiweiss, welcher einen haselnussähnlichen Geschmack besitzt. Die Samen liefern (mit Benzin extrahirt) ein röthliches, kleberiges, leicht trocknendes Oel, welches nach der Verseifung ungefähr 86 % flüssige Fettsäure giebt, die sich in Ammoniak gelöst, durch Baryumchlorid fractionirt gefällt, als 3 verschiedene Säuren identificiren lässt, nämlich 1. Oelsäure, ca. 15 % ausmachend, 2. Linoleinsäure, zu 75 % und 3. eine feste, weisse Säure zu ca. 10 %. Diese Säure schmilzt bei 41°, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, Methylalkohol und Petroläther; mit Alkalien giebt sie krystallisirbare Salze. Sie besitzt einen charakteristischen Geruch, ist durch Wasserdampf nicht extrahirbar, destillirt ohne sich zu zersetzen im Vacuum und ist optisch inactiv. An der Luft färbt sich die Säure unter Sauerstoffabsorption rosa. Die Elementaranalyse sowie die Analyse des Baryum und des Silbersalzes ergaben die Formel  $C_{14}H_{20}O_2$ .

#### g. Säuren der Formel $C_nH_{2n}-2O_2$ .

*Studien über die Oelsäuren des Handels*; von R. Hefelmann<sup>2)</sup>. Bemerkungen zu dieser Arbeit macht K. Dieterich<sup>3)</sup>.

*Ueber die Jodzahl des Schwefeladditionsproductes der Oelsäure*; von J. Altschul<sup>4)</sup>.

#### h. Ester höherer organischer Säuren (Fette).

*Ueber kalte Verseifung*; von Rob. Henriques<sup>5)</sup>. Im Verfolg seiner Studien über kalte Verseifung fand Verf., dass die Wollfette durch Behandeln mit alkoholischem Alkali, sei es in der Kälte oder in der Wärme, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck ausser der Esterspaltung noch weitere, tiefer greifende Veränderungen erleiden und zwar um so grösser, je energischer die Behandlung erfolgt. Es lässt sich schon in der Kälte eine vollkommene Verseifung erzielen. Keine Methode zur Bestimmung

1) Compt. rend. CXXII, No. 26, 1896.

2) Pharm. Ztg. 1896, No. 93

3) ebenda 796.

4) Pharm. Centralh. 1896, 827.

5) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 423.

der Verseifungszahl aber giebt die Garantie, dass einerseits sämtliche Ester verseift sind, andererseits keinerlei secundäre Reactionen stattgefunden haben. Die Verseifung der Säureäthylester geht auch ohne jeden Ueberschuss von Alkali in der Kälte leicht von statten, während zur Spaltung der Phenolacetate, wie früher gezeigt, ein grosser Ueberschuss an Alkali Bedingung ist.

*Ueber die Löslichkeit von Jod in Fetten* hat Focke<sup>1)</sup> Versuche angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten: Paraffinum liquidum löste nur 3% Jod, Oleum Ricini löste zwar grössere Mengen, wurde dabei aber dickflüssig, fast salbenartig. Oleum Jecoris löste etwa 20% und Oleum pedum tauri mit Leichtigkeit 33 1/3 % Jod.

*Ueber Pfirsichkernöl; von K. Dieterich*<sup>2)</sup>.

*Tung Oel (Chinesisches Holz-Oel)* wurde von Doering<sup>3)</sup> untersucht und mit Leinöl verglichen, vorzugsweise um darüber klar zu werden, ob sich das Oel zur Bereitung von Linoleum eignet, oder nicht. Das Oel ist goldgelb, klar, zähflüssig; es besitzt Leinölgeruch und ein spezifisches Gewicht von 0,9405. Es ist ein Glyceridöl, welches bei der Verseifung 96,5% bei gewöhnlicher Temperatur krystallinische Fettsäuren abgiebt, zur Neutralisation der freien Säuren 1,18% und zur totalen Verseifung 19,12 KOH erfordert. Rohes Leinöl enthält nur 1/5 der freien Säure, braucht aber zur totalen Verseifung ungefähr die gleiche Menge KOH wie Tung Oel. Das Oel absorbiert 98% Brom, Leinöl höchstens 94%. In dünner Schicht trocknet das Oel in 20 Stunden zu einer weissen, opaken, festen Haut aus; Leinöl erfordert 60 Stunden. Erhitzt man 10 g des Oels mit 1/2 % Lithargyrum und 1/2 % Mennige unter Zuführung eines Luftstromes, so gelatinirt das Gemisch in 15 Minuten zu einer nach dem Erkalten hellbraunen, elastischen Masse; eine ähnliche Masse bildet sich noch schneller beim Erhitzen ohne Zusätze und ohne Luftzufuhr, nur ist das Product dann zäher und weniger fest. Leinöl giebt mit Bleioxydzusatz und Luftzufuhr 30 Minuten lang erhitzt nur eine dunkelbraune Flüssigkeit. Hiernach scheint das Oel zur Bereitung von Linoleum wohl geeignet zu sein.

Bei der Untersuchung des *fetten Oeles aus Samen Sabadillae* erhielten G. de Negri und G. Fabris<sup>4)</sup> folgende Daten:

Spec. Gewicht bei 15° . . . . .	0,9310
Schmelzpunct der Fettsäuren . . . . .	35,5—33,5°
Erstarrungspunct . . . . .	30—28°
Säurezahl (auf Oelsäure berechnet) . . . . .	21,7
Jodzahl . . . . .	75,8
Verseifungszahl . . . . .	193,0
unverseifbare Substanz . . . . .	2,8

1) Pharm. Ztg. 1896, 616.

2) Pharm. Centralh. 1896, 761.

3) Pharm. Journ. IV. Ser. 1896, No. 1869.

4) Giornale di Farmacia 1896, 6.

Ferner bestätigen die Autoren, dass das Oel entschieden Sabadill-Alkaloide enthält.

Die fetten Oele von *Secale cornutum*, von den Samen von *Strophanthus hispidus* und von *Hyoscyamus niger* untersuchte Alfred Mjöen, wie H. Beckurts<sup>1)</sup> mittheilt, im chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig, und zwar mit folgenden, in kurzem wiedergegebenen Ergebnissen:

1. Oel aus Mutterkorn. Specifisches Gewicht 0,9254, Säurezahl 4,95, Verseifungszahl 178,4, Reichert-Meissl'sche Zahl 0,20, Jodzahl 71,08, Hehner'sche Zahl 96,31, Esterzahl 173,45, Acetylverseifungszahl 241,3, Acetylzahl des Fettes 62,9.

Fettsäuren des Mutterkornöles. Schmelzpunct 39,5—42°, Jodzahl 75,09, Acetylsäurezahl 172,10, Acetylverseifungszahl 247,20, Acetylzahl 75,1, Verseifungszahl 182,43, Mittleres Molekulargewicht 306,8.

Fettsäuren des ätherlöslichen Bleisalzes. Acetylsäurezahl 169,75, Acetylverseifungszahl 251,60, Acetylzahl 81,85, Jodzahl 82,5. Neben geringen Mengen Cholesterin wurden gefunden: Glyceride der Palmitinsäure, Oelsäure und einer noch nicht isolirten Oxyfettsäure.

2. Oel aus den Samen von *Strophanthus hispidus*. Specifisches Gewicht 0,9285, Säurezahl 38,1, Verseifungszahl 187,9, Hübl'sche Jodzahl 73,02, Hehner'sche Zahl 95,3, Reichert-Meissl'sche Zahl 0,5, Acetylzahl 0, Schmelzpunct der freien Fettsäuren 28—30°. Das Oel besteht im wesentlichen aus Glyceriden der Oelsäure und Palmitinsäure.

3. Oel aus den Samen von *Hyoscyamus niger*. Specifisches Gewicht 0,939, Säurezahl 7,9, Verseifungszahl 170, Hehner'sche Zahl 94,7, Reichert-Meissl'sche Zahl 0,99, Jodzahl 138, Acetylzahl 0. Die chemische Untersuchung ergab Glyceride der Oelsäure, einer unbekannten ungesättigten Säure und der Palmitinsäure.

Die Eigenschaften und Zusammensetzung des fetten *Haselnussöles*, welches sehr leicht zur Verfälschung von Mandelöl gebraucht werden kann, hat A. Schöttler<sup>2)</sup> studirt. Man kann dasselbe sowohl durch Auspressen ohne Anwendung von Wärme als auch durch Extraction mittels Aether aus den Haselnusskernen zu 50—63% gewinnen. Das durch Pressen gewonnene Oel war von goldgelber Farbe, durchsichtig und von angenehmem, milden Geruch. Das specifische Gewicht betrug 0,916, die Hübl'sche Jodzahl 87, die Verseifungszahl 187, die Hehner'sche Zahl 95,5 und die Reichert-Meissl'sche Zahl 0,99. Die chemische Untersuchung hat ergeben, dass das Haselnussöl zum grössten Theil aus Glyceriden der Oelsäure besteht und nur sehr wenig Palmitinsäure enthält. Es besitzt mit dem Mandelöl grosse Aehnlichkeit und dürfte in diesem nur schwer nachzuweisen sein.

1) Archiv d. Pharm. 1896, 268.

2) Apoth. Ztg. 1896, 532.

Zur quantitativen *Bestimmung von Jod im Leberthran* wurde eine Methode beschrieben, welche sich eng an die von Ewald<sup>1)</sup> angegebene Bestimmungsmethode des Jodes in Schilddrüsenpräparaten anlehnt; dieselbe beruht auf der Zersetzung von Jodalkalien durch Eisenchlorid und Titration des Jodes mittels Natriumthiosulfat<sup>2)</sup>.

Unter den Namen *Alapurin*<sup>3)</sup> bringt die Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei in Bremen ein neues Wollfettpräparat in den Handel, welches sich durch grosse Reinheit und Geschmeidigkeit, sowie dadurch auszeichnen soll, dass es schon ohne Wasserzusatz fast ganz weiss und ferner geruchlos ist. Der Name Alapurin ist anscheinend aus den Anfangsbuchstaben von *Adeps Lanae purissimus* zusammengezogen.

*Ueber Alapurin* von H. Beckurts<sup>4)</sup>.

Dies neue *Adeps Lanae puriss. N. W. K.* wird nach einem Verfahren gewonnen, welches im Princip vollständig übereinstimmt mit dem Verfahren zur Herstellung des gewöhnlichen *Adeps Lanae N. W. K.* Die ganz aussergewöhnlich helle Farbe des neuen Präparates, sowie der minimale Geruch sind durch einige Verbesserungen erzielt, welche, so unbedeutend sie an sich auch erscheinen mögen, doch von hervorragender Wirkung auf das erzielte Product gewesen sind. Die dunklere Farbe der Wollfette wird wenigstens zum Theil durch die Ueberhitzung hervorgerufen, welche das Fett beim Eindampfen seiner Lösung an durch Dampf erhitzten Metallflächen erlitten hat. Bei Herstellung des Alapurins ist dieser Uebelstand vollständig vermieden, einmal durch eine bedeutende Vergrösserung der Heizfläche, welche die Heiztemperatur zu erniedrigen gestattet, zweitens durch eine originelle Construction derselben, welche ermöglicht, dass die circulirende Fettsäure bei steigender Concentration vermehrte Heizfläche vorfindet, und endlich durch einen Emailleüberzug auf den Heizflächen, welcher verhindert, dass concentrirte Fettlösung oder fertiges Fett direct mit erhitzten Metallflächen zusammen kommen. Das Alapurin stellt lediglich den auf mechanischem Wege ohne Anwendung eines intensiv wirkenden chemischen Processes gewonnenen, leicht schmelzbaren Antheil des hellfarbigen und fast geruchlosen natürlichen Wollfettes im Wollschweiss dar. Das Alapurin des Handels bildet eine weiche, bei 46° ölarartig flüssig werdende salbenartige Masse, welche kaum Geruch hat, sich leicht in Aether und Chloroform, nicht oder nur wenig in Weingeist löst. Durch Ueberschichten von concentrirter Schwefelsäure mit der Chloroformlösung entsteht als charakteristische Reaction für die Cholesterine eine braunrothe Zwischenzone. Von Wasser lassen sich auf 100 Th. über 350 Th. dem Wollfette beikneten. Beim Einäschern des mit leuchtender, stark russender Flamme verbrennenden Wollfettes hinterblieben nur 0,006 % Rückstand

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 12.  
3) Pharm. Centralh. 1896, 382.

2) ebenda, 229.  
4) Apoth. Ztg. 1896, No. 59.

(Asche). Die Asche bläute rothes Lackmuspapier nicht. Wurden zu der Lösung von 2 g Alapurin in 15 cc Aether 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung gebracht, so blieb die Flüssigkeit farblos, als Zeichen der Abwesenheit freier Alkalien, färbte sich aber auf Zusatz von einigen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkalilösung schön roth. Um den Gehalt an freien Fettsäuren auch quantitativ zu bestimmen, wurden 5 g Fett in Aether gelöst und mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge titirt. Die Säurezahl, d. h. die zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren erforderlichen Milligramm Kalihydrat betrug nur 0,112. Das Fett ist somit säurefrei, enthält auch weder Glycerin noch Ammonverbindungen. Die Jodzahl nach Hübl wurde in zwei Versuchen zu 20,62 und 20,96 ermittelt. Der Refraktionsindex betrug 1,4783. Das vorliegende Wollfett besitzt mithin vor den früher bekannten Handelsmarken bezüglich seiner Reinheit, seiner Farbe und Geruchlosigkeit erhebliche Vorzüge. Seine Darstellung kann deshalb als ein wesentlicher Fortschritt bezeichnet werden, und wird sich das neue Fett zweifelsohne auch den ihm gebührenden Platz in der Therapie bald erobern.

*Alapurin* ist nach den Untersuchungen von Aufrecht<sup>1)</sup> ein neutrales, fast geruchloses, mattgelbes Fett von salbenartiger und geschmeidiger Consistenz, welches in Alkohol schwer, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht und ohne Rückstand löslich ist. Es ist befähigt, beim Kneten etwa das Dreifache seines Volumens Wasser aufzunehmen, ohne die salbenartige Beschaffenheit einzubüssen. Das Fett wird sich daher, ähnlich wie das Lanolin, zu medicinischen und cosmetischen Salben verwenden lassen, zumal es selbst bei längerem Liegen an der Luft nicht ranzig wird. Das Präparat besteht fast ausschliesslich aus den Fettsäureestern des Cholesterins, des Isocholesterins und des Cerylalkohols und ist frei von Säuren und Alkalien. Concentrirte Kalilauge wirkt selbst beim längeren Erhitzen nicht verseifend auf das Fett. Beim Einäschern von Alapurin, welches mit leuchtender und stark russender Flamme brennt, verbleiben 0,0016% Rückstand. Die Asche enthält nicht die geringsten Spuren von Chlor; sie besteht vorzugsweise aus schwefelsauren Salzen und Eisenoxyd. Der Wassergehalt wurde ermittelt durch mehrstündiges Erhitzen auf 95° und beträgt 0,5057 %. Das Fett beginnt bei 40,5° zu schmelzen und erstarrt bei 37,5° C. Die Hübl'sche Jodzahl ist 16, die Köttstorffer'sche Zahl = 152. Unlösliche Fettsäuren (n. Hohner) = 49,5. Schweflige und ammoniakalische Substanzen sind im Alapurin nicht enthalten.

*Verfahren zur Darstellung von hellem Wollfett* von W. Klee-  
mann (D. R.-P. No. 86 707). Wollfettbenzinlösung wird mit 3 bis 4% der im Benzin enthaltenen Fettmenge sirupartiger Phosphorsäure versetzt, gut durchgeschüttelt und erhitzt. Man kann die Benzinlösung auch schon vor dem Zusatz der Phosphorsäure er-

1) Pharm. Ztg. 1896, 895.

hitzen. Nach und nach färbt sich dieselbe immer dunkler, bis sie sich unter Ausscheidung eines pechartigen braunschwarzen Niederschlages wieder zu klären beginnt und sie hellweingelb wird. Die Erhitzung wird nun aufgehoben, nach einiger Zeit der Ruhe die klare, gelbe Flüssigkeit abgegossen und zur Entfernung der Phosphorsäure mit Wasser geschüttelt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels erhält man schliesslich ein reines, gelbes Wollfett.

Darmstaedter und Lifschütz<sup>1)</sup> isolirten aus dem *Wollfett* ein krystallinisches Product, welches einen in Aether löslichen und einen unlöslichen Körper enthielt. Der erstere erwies sich als ein fester Alkohol der ungesättigten Reihe  $C_nH_{2n}O$ , der letztere ist allem Anscheine nach der nächste homologe Alkohol dieser Reihe.

Für diese Alkohole schlagen die Verf. den Namen *Lanestole* vor. Bei der fractionirten Neutralisation der von den Alkoholen abfiltrirten Laugen wurden 3 Fällungen erhalten<sup>2)</sup>, von denen die erste zum grössten Theil aus carnaubasaurem Kali besteht und die zweite im Wesentlichen myristinsaures Kali enthält. Die dritte Fällung besteht vorzugsweise aus den Säuren, die aus den zum Waschen der Wolle verwendeten Seifen stammen, gemischt mit geringen Mengen von Myristinsäure. Die Ausbeute an den genannten beiden Säuren betrug 10–12%.

Es zeigte sich ausserdem, dass ein bedeutender Theil des Wollfettes aus Estern besteht, die weder Cholesterin noch die bisher darin angenommenen Fettsäuren (Palmitin-, Stearin-, Olein- und Cerotinsäure) enthalten.

Zwei neue ungesättigte Alkohole wurden von L. Darmstaedter<sup>3)</sup> und J. Lifschütz in den alkalischen Abwässern bei partieller Verseifung des *Wollfettes* aufgefunden. Der eine Alkohol,  $C_{10}H_{20}O$ , ist unlöslich in Aether, löst sich aber beim Kochen mit Alkohol, Chloroform oder Benzol leicht auf; beim Abkühlen der Lösung fällt er wieder aus. Schmelzpunkt:  $105-109^\circ$ , Erstarrungspunkt:  $107-105^\circ$ ; die im Vacuum getrocknete Krystallmasse zieht Luftfeuchtigkeit an. Der andere, in Aether lösliche Alkohol, von der Zusammensetzung:  $C_{11}H_{22}O$ , ist wahrscheinlich das Homologon des vorigen; er schmilzt bei  $82-87^\circ$ , erstarrt bei  $83-80^\circ$  krystallinisch, die aus Alkohol abgeschiedenen kleinen Krystallnadeln erweisen sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure als nicht hygroskopisch.

Mit dem Namen *Lanolinalkohol*,  $C_{12}H_{24}O$ , belegte G. Marchetti<sup>4)</sup> einen neuen Alkohol des Lanolins, welcher sich den obigen beiden bisher unbekannten Alkoholen im Lanolin anschliesst. Der Lanolinalkohol ist ein weisses geruchloses Pulver, bei  $102$  bis  $104^\circ$  schmelzend, in Aether unlöslich, schwer löslich in kaltem,

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 12. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1896. Heft 5 d. Pharm. Ztg. 1896, 269. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1895, Heft 19. 4) Gazz. chim. ital. 25, 22 d. Pharm. Centralh. 1896, 176.

leicht löslich in heissem Alkohol; Ausbeute 1% des verarbeitenden Lanolins.

*Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung des Wollfettes.* L. Darmstaedter und J. Lifschütz<sup>1)</sup> berichtigen ihre früheren Angaben dahin, dass der von ihnen als Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  angesprochene Körper, wie sich bei weiterer Untersuchung der Wollfettbestandtheile herausgestellt hat, kein Alkohol, sondern ein lactonartiges Zersetzungsproduct  $C_{80}H_{156}O_8$  einer von ihnen jetzt aus dem Wollwachs isolirten und Lanocerinsäure genannten Säure  $C_{80}H_{160}O_4$  ist. Auch bezüglich der Alkoholnatur des ebenfalls schon beschriebenen Körpers  $C_{11}H_{22}O$  liegen begründete Zweifel vor. Die Lanocerinsäure krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, zu harten Krusten eintrocknenden Blättchen und schmilzt bei  $104-105^\circ$ , wobei sie unter Abgabe von 1 Mol. Wasser in ein Anhydrid übergeht, das noch eine ausgesprochene Säure ist. Dasselbe wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in eine ebenfalls der Formel  $C_{80}H_{156}O_8$  entsprechende Substanz umgewandelt, welche keine Säure mehr, sondern das oben erwähnte, früher für einen Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  angesehene Lacton ist. Letzteres schmilzt bei  $86^\circ$ , erstarrt krystallinisch bei  $85,5$  bis  $85^\circ$  und löst sich leicht in siedendem Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig.

Das Capitel der *Wollfettuntersuchung* hat durch eine sehr umfangreiche Arbeit von v. Cochenhausen<sup>2)</sup> eine weitere Bereicherung erfahren. Verfasser wendet sich im Eingang seiner Ausführungen gegen die von Lifschütz<sup>3)</sup> gemachten Angaben bezüglich der Verwendbarkeit von alkoholischer Kalilauge bei der Wollfettanalyse, deren Richtigkeit er bestreitet, und geht dann zu vergleichenden Untersuchungen von Adeps Lanae und Lanolinum anhydricum über. Bezüglich der Constitution dieser beiden Salbengrundlagen sagt v. Cochenhausen: „Es sind wahrscheinlich bei der Gewinnung des Adeps Lanae ein Theil der leicht verseifbaren Ester und fast alle schwer verseifbaren Ester entfernt worden, wodurch eine starke Vermehrung der relativen Mengen der freien Alkohole (Cholesterin und Isocholesterin) eingetreten ist, während bei der Herstellung des Lanolinum anhydricum ein Theil der leicht verseifbaren Ester und nur wenig schwer verseifbare Ester beseitigt wurden, wobei ebenfalls eine Erhöhung der relativen Mengen der freien Alkohole stattgefunden hat. Dieser Unterschied zwischen Adeps Lanae und Lanolinum anhydricum macht sich auch etwas durch die verschieden grosse Fähigkeit, Wasser aufnehmen zu können, bemerkbar. Ein Vergleich der Säurezahlen und der Mengen der in Aceton löslichen Stoffe, welche aus den freien Alkoholen, den aus den leicht verseifbaren Estern entstandenen Alkoholen und den schwer verseif-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1896, Heft 9.

2) Dingl. Polyt. Journ. 1896, Bd. 299, 10 u. 11 d. Pharm. Ztg. 1896, 231.

3) Pharm. Ztg. 1895, No. 79 u. 85.



baren Estern bestehen, zeigt, dass die Alkohole leichter löslich sind als die Ester; infolge dessen enthält das zur Untersuchung gelangte, leicht lösliche Wollfett eine grössere Menge Unverseiftes, als die schwerer löslichen Wollfette, in welchen, wie die grössere Säurezahl angiebt, umgekehrt die Menge der leicht verseifbaren Ester grösser ist als in dem leicht löslichen Wollfett“. Die Aufnahmefähigkeit für Wasser bestimmte Verfasser für Adeps Lanae zu 272 %, für Lanolinum anhydricum zu 226 % ihres eigenen Gewichtes. Der Schmelzpunkt wurde für ersteres bei 38 und 43, für Lanolinum anhydricum bei 42° C. bestimmt.

Mauthner und Suida<sup>1)</sup> lieferten Beiträge zur Kenntniss des *Cholesterins*.

#### i. Aminbasen.

Den *Nachweis von Lysidin* gründet Ladenburg<sup>2)</sup> darauf, dass dasselbe bei der Behandlung mit Benzylchlorid in verdünnter alkalischer Lösung erst in Acetdibenzoyläthylendiamin (Schmelzp. 113—114°) und dann in Dibenzoyläthylendiamin (Schmelzp. 244°) übergeht.

*Sphygmogenin* nennt Fraenkel<sup>3)</sup> einen Körper, den er aus der Nebenniere ausgeschieden hat. Derselbe wurde zwar noch nicht rein dargestellt, giebt aber doch eine Reihe charakteristischer Reactionen und soll die die Blutdrucksteigerung bewirkende Substanz der Nebennieren sein. Sphygmogenin ist nicht identisch mit den bereits früher aus demselben Organe isolirten Neurin oder Pyrokatechin. Ausser diesen Stoffen hat Fraenkel noch eine Reihe anderer Körper von physiologischer Bedeutung in der Nebenniere entdeckt, über welche er Näheres noch nicht bekannt gab.

*Tetraallylammonium-Alaun* hat Orlow<sup>4)</sup> beschrieben. Dieser Alaun,  $N(C_3H_5)_4 + Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O$ , krystallisirt in Octaedern; Kalium-Wismuthjodid giebt mit dessen Lösung einen amorphen rothen Niederschlag. Zur Darstellung wird eine Lösung von Tetraallylammoniumsulfat mit Aluminiumsulfat bis zu einem Grade eingedampft, wo noch kein Aluminiumsulfat auskrystallisiren kann und dann einen Tag der Ruhe überlassen, worauf der gewünschte Alaun auskrystallisirt. Das Tetraallylammoniumhydrat löst wie auch die entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen Harnsäure leicht auf. Orlow glaubt deshalb, dass der Tetraallylammonium-Alaun sich als Harnsäure lösendes Mittel wird verwenden lassen.

1) Monatsh. f. Chem. 1896, 17, 579.

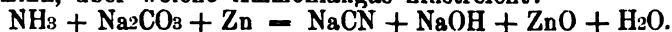
2) Pharm. Ztg. 1896, 165.

3) Wiener Med. Presse 1896, 11. d. Pharm. Ztg. 1896, 195.

4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 755.

## k. Cyanverbindungen.

*Verfahren zur Darstellung von Alkalicyaniden* von J. Hood und A. Salomon in London. D. R.-P. No. 87 613. Man erhält Alkalicyanide durch Glühen einer Mischung von Alkalicarbonat und Zink, über welche Ammoniakgas hinstreicht:

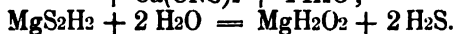
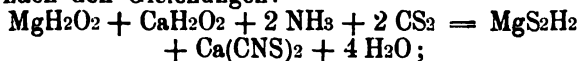


Durch Beigabe von etwas Kohle werden das gebildete Aetzkali und das Zinkoxyd in Alkalicarbonat und Zink, d. h. in die Ausgangsmaterialien zurückgeführt.

*Darstellung von Cyanalkalien.* D. R.-P. No. 89 594 von Joh. Pfleger in Kaiserslautern. Um das Alkalikohlegemisch, aus dem bei ca. 900° durch Einblasen von Stickstoff oder Ammoniak Cyanid entstehen soll, auf diese Temperatur erhitzen zu können, verwendet man zunächst ein kohlenstoffarmes Gemisch. Dies lässt sich leicht auf die nöthige Temperatur erhitzen und flüssig erhalten. Die noch fehlende Menge Kohle bläst man während der Operation nach und nach ein. An Stelle von reinem Stickstoff lässt sich auch atmosphärische Luft anwenden, die durch einen Ueberschuss von Kohle ihres Sauerstoffs beraubt worden ist.

*Quecksilberoxycyanid*, welches vor einiger Zeit als Ersatz des Quecksilberchlorids bei antiseptischen Verbänden empfohlen wurde, ist nach Untersuchungen von Barthé<sup>1)</sup>, ganz abgesehen von seiner wechselnden Zusammensetzung, schon aus dem Grunde zu verwerfen, weil sich beim Eintauchen von Instrumenten aus Nickel oder Stahl in 0,5 %ige Lösungen sehr bald gelbe Niederschläge von Quecksilberoxyd bilden. Ausserdem entwickeln sich Dämpfe von Blausäure.

*Verfahren zur Darstellung von Rhodanverbindungen* von G. S. Albright in Birmingham. D. R.-P. No. 85 492. Zur Darstellung von Rhodanverbindungen werden zunächst Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Magnesia, event. mit einer anderen Basis zusammen, digerirt. Das dadurch gebildete Magnesiumsulphydrat wird durch Kochen des Reaktionsgemisches in Schwefelwasserstoff und Magnesia zerlegt. Die Magnesia wird also als abermals zu verwendendes Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Die Reactionen erfolgen nach den Gleichungen:



## 1. Derivate der Kohlensäure und des Harnstoffs.

*Ueber Prüfung und Eigenschaften von Urea pura* veröffentlichte M. Klar<sup>2)</sup> beachtenswerthe Mittheilungen. Die Darstellung des Präparates beruht im Allgemeinen darauf, dass man durch

1) Journ. de Pharm. 1896, 176.  
durch Apoth. Ztg. 1896, No. 70.

2) Pharm. Centralh. 1896, No. 34;

Schmelzen von Blutlaugensalz mit Pottasche Cyankalium herstellt, dieses durch Metalloxyde (Bleiglätte, Mennige, Braunstein etc.) in cyansaures Kalium, das letztere durch schwefelsaures Ammon in cyansaures Ammonium überführt, die nebenbei entstehenden Ammoniumeisenverbindungen mit Eisenvitriol fällt, aus dem Filtrat das Eisen durch Ammoniumcarbonat abscheidet und das Filtrat im Wasserbade eindampft, wodurch die Hauptmenge des noch vorhandenen Kaliumsulfats entfernt und das cyansaure Ammonium in Harnstoff umgewandelt wird. Die von den abgeschiedenen Krystallen des Kaliumsulfats abgegossene Lauge wird in Wasserbadwärme zur Trockne gebracht, worauf dem erhaltenen Rohharnstoff der reine Harnstoff durch Extrahiren mit Alkohol entzogen und die alkoholische Lösung nach eventuellem Entfärben zur Krystallisation gebracht wird. Aus dieser Darstellungsmethode ergeben sich folgende Verunreinigungen: 1. Ferro- und Ferricyanverbindungen und fremde Salze; Nachweis durch nicht rein weisses Aussehen, trübe Löslichkeit in absol. Alkohol, Rückstand beim Glühen. 2. Carbonate, Sulfate; Nachweis durch Baryumnitrat. 3. Chloride und Cyanide; Nachweis durch Silbernitrat in salpetersaurer Lösung. Cyanurate und Cyanate; Nachweis durch Silbernitrat in neutraler Lösung. Sulfide, Sulfite und Thiosulfate. Dunkelfärbung durch Silbernitrat beim Erwärmen. 4. Salpetersäure; Nachweis durch Eisenvitriol und Schwefelsäure. 5. Oxalsäure, Nachweis durch Chlorcalcium. 6. Biuret; Nachweis durch Kupfervitriol und Natronlauge. 7. Metalle; Nachw. d. Schwefelammon. Für die Prüfung ergibt sich hieraus folgende Anleitung: 1. Reinweisse, feine Nadeln oder quadratische Prismen, geruchlos, mit neutraler Reaction, leicht löslich in Wasser, blank löslich in 20 Th. absol. Alkohol, fast unlöslich in Aether; Schmelzpunkt  $132-133^{\circ}$  C. 2. Auf Platinblech schmilzt der Harnstoff, bei weiterem Erhitzen entwickelt sich reichlich Ammoniak, wobei die Schmelze trüber, dickflüssiger, dann breiartig wird und schliesslich nach Aufhören der Ammoniakentwicklung zu einer schmutzig weissen Masse von Cyanursäure erstarrt; erhitzt man noch weiter, so färbt sich die Masse unter Bildung eines pergamentartigen Häutchens gelb und verflüchtigt sich schliesslich ohne einen Rückstand zu hinterlassen. 3. Die wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden, und mit Silbernitratlösung innerhalb 3 Minuten höchstens eine schwache Opalescenz zeigen, die weder durch Salpetersäure verschwinden, noch beim Erwärmen eine dunklere Färbung annehmen darf. 4. Die wässrige Lösung (1 = 20) darf, mit wenig Ferrosulfat, Ferrichlorid und Natronlauge gemischt und gelinde erwärmt, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure irgend welche Grün- oder Blaufärbung nicht eintreten lassen; weiter darf durch Zusatz von conc. Schwefelsäure zu der ursprünglichen Lösung und Ueberschichten mit Eisenvitriollösung keine braune Zwischenschicht entstehen. Chlorcalcium bleibe, auch nach Zusatz von Ammoniak, ohne Einwirkung auf die Harnstofflösung. 5. 10 cc der wässrigen Lösung dürfen

auf Zusatz von einigen Tropfen Kupfervitriollösung und etwas Natronlauge keine zwiebelrothe oder violette Färbung zeigen. 6. Schwefelammonium verändere die Harnstofflösung nicht.

Auf diese Weise hat Klar 5 Handelsmuster von Harnstoff untersucht, von denen nur ein einziges den Anforderungen entsprach. Trotz der erheblichen Verunreinigungen zeigten alle Muster denselben Schmelzpunkt, letzterer dürfte daher kein brauchbares Kriterium der Reinheit abgeben.

Die *Prüfung von Harnstoff* beruht nach J. D. Riedel<sup>1)</sup> zu meist auf der Bestimmung des Schmelzpunktes, der nicht bei 120° liegt, wie man dies bisher annahm, sondern bei 132,5°. Das äussere Aussehen und die übrigen physikalischen Verhältnisse des Präparates dürfen demnach nicht als ausschlaggebend betrachtet werden.

*Der Harnstoff als Arzneimittel*; von G. Klemperer<sup>2)</sup>.

Ueber das als Zersetzungsproduct des Kreatins und Kreatinins seit lange bekannte *Methylguanidin* veröffentlichte N. A. Orlow<sup>3)</sup> einige neuere Thatsachen, die sich besonders auf die Gewinnung des Präparates aus Harn beziehen. Der Harn wird ohne vorhergehendes Eindichten durch Sublimatlösung unter Zusatz von Natriumacetat gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Wasser, Aetzkalk und einer geringen Menge frischgefallten Quecksilberoxyds gekocht, um die Oxydation des Kreatinins zu Methylguanidin und Oxalsäure zu bewerkstelligen. Es ist dabei nothwendig, frischgefalltes Quecksilberoxyd anzuwenden, da rothes oder trocknes gelbes Quecksilberoxyd beim Kochen mit Kreatinlösung, wie die Kontrolversuche von Orlow gezeigt haben, keine Reaction gibt. Das in Lösung befindliche Methylguanidin wird dann durch Sättigen der Flüssigkeit mit Pikrinsäure und Eindampfen in Form von pikrinsaurem Methylguanidin gewonnen, welches sich nach einiger Zeit in seidenartigen Krystallen von gelber Farbe aus der Lösung ausscheidet. Diese bequeme Darstellungsweise des Pikrats glaubt Orlow auch zum quantitativen Nachweise von Kreatinin im Harn benutzen zu können.

Zur Kenntniss des *Alloxantins* theilte Ritthausen<sup>4)</sup> mit, dass dasselbe nach seiner Untersuchung 3 Moleküle Krystallwasser enthält, während die Angaben der Lehrbücher verschieden sind. Es entspricht der Formel  $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O$ . Bei der Spaltung eines stickstoffhaltigen Bestandtheils der Saubohnen, des Convicins, durch verdünnte Schwefelsäure gelangte der Verfasser zu einem Zersetzungsproducte, welches alle Eigenschaften und Reactionen des Alloxantins zeigte und zweifellos damit identisch ist. Das Alloxantin bildet farblose Krystalle; getrocknet (wasserfrei) zeigt es eine gelbe Farbe mit einem Stich ins Röthliche, mit Wasser übergossen, färbt sich dies schwach purpurroth. Bis zum Kochen

1) Pharm. Ztg. 1896, 89.

2) D. Med. Wochenschr. 1896, 47;

durch Pharm. Ztg. 1896, 803.

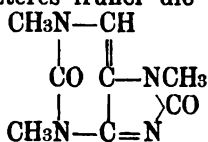
3) Pharm. Ztschr. f. Russl. 1896, No. 32.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 29, 892.

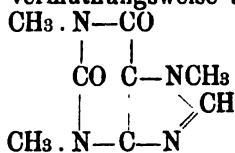
erhitzt, löst sich die Substanz farblos und krystallisirt aus der erkalteten Lösung Alloxantin unverändert wieder aus. Folgende, auch zur Nachweisung von Harnsäure verwendete Reaction ist noch zu beachten: 1—2 mg zerdrückter Krystalle werden auf einem Uhrglase mit 1 Tropfen Salpetersäure betupft, hierauf über der kleinsten Flamme des Bunsenbrenners unter Umrühren mit dem Glasstabe bis zur Verdunstung der Säure gelinde erwärmt; 1 Tropfen Ammoniak und ein wenig Wasser hinzugebracht erzeugen dann die bekannte prachtvoll purpurfarbige Lösung.

M. Krüger<sup>1)</sup> beschrieb ein Verfahren zur Gewinnung des Adenins aus Theeextract, das auf der Anwendung eines aus Kupfersulfat in Verbindung mit Natriumbisulfit bestehenden Reagens beruht, welches als spezifisches Fällungsmittel für Alloxurkörper erkannt wurde.

E. Fischer, dem wir bekanntlich die Synthese des Coffeins verdanken, hatte für letzteres früher die Formel



aufgestellt. Mit dieser Formel lassen sich, wie Verf. auf der letztjährigen Naturforscherversammlung ausführte<sup>2)</sup>, die Synthese des Coffeins aus  $\gamma$ -Dimethylharnsäure<sup>3)</sup> und mehr noch die Ueberführung des Bromtheobromins in  $\delta$ -Dimethylharnsäure<sup>4)</sup> schwer in Einklang bringen. Neue Untersuchungen haben jetzt ergeben, dass das Hydroxycoffein als Trimethylharnsäure aufzufassen ist, wonach folgerichtig dem Coffein statt der obigen Formel die bereits früher von Medicus vermuthungsweise aufgestellte Formel



zukommt. Die seit einiger Zeit so erfolgreichen Versuche zur Synthese von Gliedern der Xanthingruppe<sup>5)</sup> verdienen desshalb besonderes Interesse, weil letztere eine grosse physiologische Bedeutung hat, indem einige ihrer Angehörigen, wie das Guanidin und das Adenin, einen wesentlichen Bestandtheil der Zellnucleinkörper ausmachen.

*Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Xanthins vom Typus des Theophyllins und Coffeins aus alkylirten Harnsäuren* von E. Fischer<sup>6)</sup> (D. R.-P. N. 86 562.). Alle früheren Versuche, die Harnsäure in Xanthin zu verwandeln, sind erfolglos geblieben. Nach der Entdeckung des Patentinhabers behandelt man Dialkyl-

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1896, 274.

2) Chem. Ztg. 1896, 781.

3) Pharm. Ztg. 1896, 485.

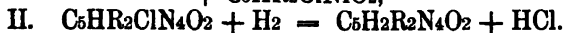
4) Ebenda 1895, 742.

5) Ebenda

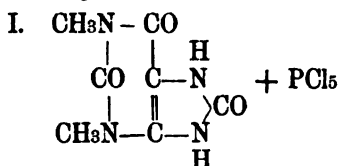
1896, 488.

6) Pharm. Ztg. 1896, 485.

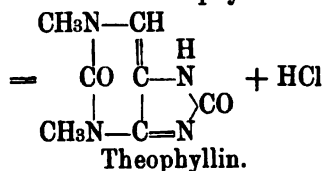
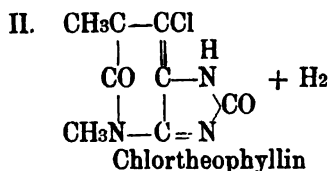
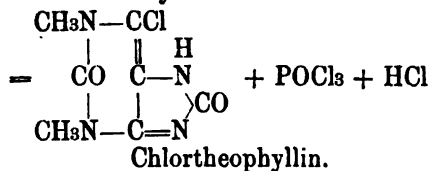
harnsäuren, welche die beiden Alkyle im Alloxankern enthalten, mit Halogenverbindungen des Phosphors (z. B. einem Gemenge von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid), wobei Halogenverbindungen entstehen, welche durch Reduction leicht in Homologe des Xanthins umgewandelt werden können:



Geht man von der Dimethylharnsäure aus, welche durch Lösen der Dimethylpseudoharnsäure in der dreifachen Menge geschmolzener Oxalsäure und rasches Erhitzen auf  $170^\circ$  gewonnen wird, so ist das resultirende Dimethylxanthin identisch mit dem von Kossel im Thee aufgefundenen Theophyllin und das (bei Anwendung der Chlorverbindungen des Phosphors) chlorhaltige Zwischenproduct ist dementsprechend Chlorthetheophyllin. Nach den gebräuchlichen Structurformeln lässt sich der Process für die Methylproducte in folgender Weise darstellen:



Dimethylharnsäure



Die so zu erhaltenden Xanthinderivate, ebenso wie die halogenhaltigen Zwischenproducte, können noch ein drittes Alkyl aufnehmen. Aus Theophyllin entsteht dabei nach Kossel's Beobachtungen das Coffein, aus Chlorthetheophyllin das Chlorcoffein,

welches bekanntlich mit grosser Leichtigkeit durch nascirenden Wasserstoff in Coffein verwandelt wird.

Die so gewonnenen Producte sollen in gleicher Weise wie das Coffein zu therapeutischen Zwecken oder als Genussmittel Verwendung finden.

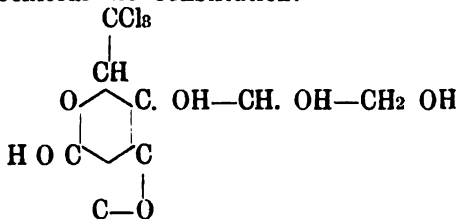
Ueber das *Thiosinamin*; von J. Gadamer<sup>1)</sup>.

### m. Kohlehydrate.

Einen in der Zusammensetzung und seinem ganzen Verhalten mit dem *Rohrzucker übereinstimmenden Zucker* will L. Marchlewski<sup>2)</sup> erhalten haben, indem er Acetochloridhydrose auf Kaliumlävulosat einwirken liess und das neben Glykose und Lävulose entstandene Condensationsproduct behufs Reinigung wiederholt mit frischer Kalklösung versetzte und mit Kohlensäure behandelte. Es läge hiermit eine Synthese des Rohrzuckers vor, die zwar technisch bedeutungslos, wissenschaftlich aber von wesentlichem Interesse ist.

Die Gruppe der Pentosen  $C_5H_{10}O_5$  ist durch E. Fischer und O. Bromberg<sup>3)</sup> um ein weiteres Glied, die *Lyxose*, bereichert worden. Der neue Zucker, der als Sirup erhalten wurde und zu den Verbindungen der Dulcitreihe in naher Beziehung steht, wurde aus der Xylose gewonnen, indem man die derselben entsprechende Xylonsäure durch Erhitzen mit Pyridin in eine stereoisomere Verbindung umwandelte und deren Lakton reducirte.

*Chloralosen* nennt Hanriot bekanntlich Verbindungen von Zucker mit Chloral, deren Typus, die Glykoseverbindung, unter dem Namen Chloralose in die Therapie eingeführt wurde. Hanriot<sup>4)</sup> erweiterte den Kreis dieser Verbindungen, indem er mehrere andere Chloralosen beschreibt. So zunächst das durch einstündiges Erwärmen von Chloral mit Galactose bei Gegenwart von etwas Salzsäure, Auflösen des Gemisches in Wasser und Auskrystallisirenlassen hergestellte  $\beta$ -Galactochloral, welches bei  $202^\circ$  schmelzende Krystalle der Formel  $C_8H_{11}Cl_3O_6$  bildet, die in Wasser wie Aether fast unlöslich sind und Fehling'sche Lösung nicht reduciren. Es wurde ein triacetylrtes Derivat wie das Tribenzoylgalactochloral dargestellt. Beim Oxydiren mit Permanganat entsteht Chloralsäure  $C_7H_7Cl_3O_6$ . Allem Anscheine nach hat das Galactochloral die Constitution:



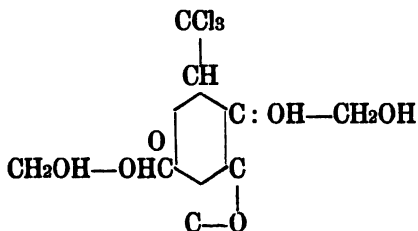
1) Arch. d. Pharmac. 1896, 1.

2) Chem. Ztg. 1896, 455.

3) Ber. d. D. chem. Ges. 1896. 581.

4) Comptes rendus CXXII, 1896, No. 20.

Die analogen Bromverbindungen, die Bromalosen sind wenig beständig, am charakteristischsten ist hiervon das Arabibromal. Mit Erfolg versuchte Verf. auch die Lävulose mit Chloral zu combiniren. Das Lävuchloral entspricht der Formel  $C_6H_{11}Cl_3O_6$  folgender Construction:



es schmilzt bei  $228^\circ$  und ist in wasserlöslichen Nadeln zu erhalten. Es liefert ein amorphes Acetylderivat, beim Oxydiren eine zwei-basische Säure.

*Ueber Dichloralglykose und Monochloralglykosan;* von J. Meunier<sup>1)</sup>. Mischt man in einem Mörser 85 g Chloralhydrat mit 130 g conc. Schwefelsäure, so scheidet sich Chloral ab. Setzt man der Masse dann 100 g Glykose als feines Pulver zu und mischt die Substanzen innig, so bräunt sich die Glykose zunächst ein wenig, wird aber bald heller. Unter rascher Auflösung der Glykose und unter Wärmeentwicklung vollzieht sich die Reaction, die Masse wird homogen und klebrig. Nach einigen Minuten bringt man den Mörserinhalt in Wasser, wobei sich die unzersetzten Antheile auflösen, während ein grauweißer Niederschlag entsteht, welcher auf einem Filter gewaschen wird. Unter Anwendung von etwas Thierkohle krystallisirt man ihn aus heissem Alkohol um. Er enthält 3 trennbare Stoffe: der erste, in kaltem Alkohol löslich und bei  $185-187^\circ$  schmelzend, ist die Chloralglykose Heffters oder die Chloralose von Hanriot und Richet. Die 2. ist in 45 Th. Aether löslich, sowie in 300 Th. Alkohol; sie schmilzt bei  $225^\circ$ . Sie enthält 48,1 % Chlor und ist Dichloralglykose  $C_6H_{10}O_4(OC_2Cl_3)_2$ . Das 3. Product endlich ist Monochloralglykosan  $C_6H_9O_4(OC_2Cl_3)$ , perlmutterglänzende Blättchen von  $225^\circ$  Schmelzpunct. Es ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol und in 1000 Th. Aether. Es enthält 36,6 % Chlor und wird, wie auch das vorige, von Säuren nicht angegriffen. Durch Zink reducirt, geben beide  $ZnCl_2$  und eine Flüssigkeit, welche alkalische Kupferlösung reducirt.

Ueber die Anwendung der Chloralose berichtete Thomas<sup>2)</sup>.

Die Zuckerarten des Zuckerrohrs sind schon mehrfach studirt worden. Winter fand im reifen Rohre nur Saccharose und Dextrose, während Wiley auch Lävulose als vorhanden angiebt. Prinsen<sup>3)</sup> konnte nun die 3 Zuckerarten mit Bestimmtheit fest-

1) Compt. rend. Tome CXXII, 1896, S. 142.  
Suisse romande; durch Pharm. Centralh. 1896, 806.  
1896, 20, 721.

2) Rev. med. de la  
3) Chem. Ztg.



stellen. Er fand, dass im ganz jungen Rohre bei einem Gesamtgehalte von etwa 3,5 % das Verhältniss zwischen Lävulose, Dextrose und Saccharose ungefähr 1:1:1 war. Es veränderte sich in den jungen Theilen des noch unreifen, aber schon älteren Rohres in 1:2:3 und in den älteren Internodien desselben Rohres bei einem Gesamtgehalte von etwa 17,3 % in 1:3:82. Es sinkt also der Lävulosegehalt beim Reifen und kann im ganz reifen Rohre gänzlich fehlen.

Eine neue Methode zur *Unterscheidung verschiedener Zuckerarten* gründen A. Villiers und Fayole<sup>1)</sup> auf die Thatsache, dass eine Lösung von Rosanilin, welche mit einer ganz kleinen Menge schwefliger Säure entfärbt wurde, sich wieder färbt, wenn man sie mit Aldehyden, dagegen farblos bleibt, wenn man sie mit Ketonen zusammenbringt. Einige Zucker z. B. Traubenzucker, Invertzucker und Galaktose, ebenso die reducirenden Dextrine verhalten sich wie Aldehyde, während andere, z. B. Lävulose und Sorbin, sich wie Ketone verhalten. Man kann also auf diese Weise feststellen, ob ein Zucker Aldehyd- oder Keton-Natur hat. Nur concentrirte neutrale Zuckerlösung darf benutzt werden, da Säuren die Rosanilinreaction stören. Die Zucker müssen ganz rein sein. Rohrzucker, Maltose und Laktose geben anfangs keine Färbung; bleiben sie mit der entfärbten Rosanilinlösung einige Tage in Berührung, so beginnt die Röthung, welche allmählich zunimmt. Offenbar werden diese Zucker beim Stehen invertirt und bilden dabei Zucker von Aldehydnatur, welche die entfärbte Rosanilinlösung wieder roth färben.

*Herstellung von Milchzucker*<sup>2)</sup>. Die abgerahmte und durch Lab vom Casein befreite Milch wird bis auf  $\frac{1}{5}$  ihres Volumens eingedampft und vom Lactoprotein durch Filtration befreit. Das Eindampfen geschieht im Wasserbade, eventuell unter Luftleere, das Filtriren kochend heiss mit Filterpressen. Das Filtrat muss möglichst klar sein und wird im Vacuum so weit eingedampft, bis es zu einer Krystallmasse erstarrt. Ihr Gewicht beträgt 7—8 % der angewendeten Molke. Die Krystallmasse wird nun durch Centrifugiren oder Absaugen in Krystalle und Lauge getrennt, wodurch man den rohen gelbgefärbten Milchzucker erhält. Letzterer enthält 65—90 % Zucker, 20 % Wasser und 10—15 % Unreinigkeiten. Die Lauge ist practisch werthlos, obwohl sie etwa 30 % Milchzucker enthält; bringt man sie zur Krystallisation, so erhält man neben Milchzucker Chlornatrium und Phosphate. Das Raffiniren des Zuckers ist schwierig und nur, wenn er hoch im Werthe steht, lohnend. Man löst den Rohzucker in Wasser (zu 35 %) und klärt ihn erst mechanisch, dann durch Filtration über Knochenkohle. Die durch Eindampfen im Vacuum erhaltene Krystallmasse wird durch Centrifugiren oder Waschen von der Lauge befreit.

1) Compt. rend. CXXI; d. D. Chem. Ztg. 1896, 80.

2) Neueste Erfind. u. Erfahrungen 1896, 261; durch Pharm. Centralh. 1896, 753.

Dann wird der Zucker getrocknet und zwar bei einer 35° C. nicht überschreitenden Temperatur. Das Trocknen darf nicht länger wie 12 Stunden dauern, muss aber in genügendem Maasse geschehen, da sich zu wenig getrockneter Zucker zersetzt. Milchsucker kommt entweder als „granulirter“ oder in Pulverform in den Handel; das Pulvern muss sehr vorsichtig geschehen, da sonst der Milchsucker durch Erwärmung gelb wird. Der vom granulirten Milchsucker abfallende Sirup enthält im klarfiltrirten Zustande etwa 65 % Zucker und 10 % Unreinigkeiten; er ist im übersättigten Zustande dick und zähflüssig und lässt bei plötzlicher Abkühlung eine weisse, dünne, schmierige Masse fallen. Es sind dies mikrokrySTALLINISCHE Massen von süssem Geschmack, leicht in Wasser löslich, welche ein höheres Drehungsvermögen besitzen und sich auch anders gegen Fehling's Reagens verhalten. Man lässt sie am besten eine Woche heiss stehen, wodurch sie körniger wird, und entfernt durch Waschen den anhängenden Schleim. Dieses Product wird gut gewaschen und zum Rohsucker geschlagen. Der zurückbleibende Sirup ist dunkel von Farbe, von angenehmem Geruch und Geschmack, und diente bisher als Zusatz beim Schweinefüttern. Milchsucker kann nur dann mit Vortheil erzeugt werden, wenn die Milch nicht besser verwerthet werden kann und auch nur dann, wenn gleichzeitig mit der Fabrication grössere Schweinemast verbunden ist.

*Ueber Ferr. oxydat. saccharat. solub. verum;* von Athenstaedt u. Redeker<sup>1)</sup>.

Ueber die *Darstellung und Prüfung von Ferrum carbonicum saccharatum* veröffentlichte Glücksmann<sup>2)</sup> seine Erfahrungen. Er macht dabei darauf aufmerksam, dass man das frisch gefällte und ausgewaschene Ferrocacbonat nicht nur möglichst von anhängendem Wasser befreien soll, wie auch der Wortlaut des D. A.-B. sagt, dass derselbe viel mehr scharf ausgepresst werden muss, wenn man ein Präparat gewinnen will, welches die vorgeschriebene Farbe zeigt und leicht zur Trockne einzudampfen ist. Der Eisengehalt des nach dem D. A.-B. dargestellten Eisenzuckers beträgt nach Glücksmann nicht 9,5—10 %, sondern ungefähr 12 %. Zur Prüfung empfiehlt er folgende modificirte Methode der Oesterreichischen Pharmacopöe: 1 g des Präparates werde zuerst für sich stark ausgeglüht (wobei der Zucker zerstört und die Kohlensäure vertrieben wird), nach dem Erkalten mit Salpetersäure behandelt und so lange geglüht, bis constantes Gewicht eintritt. Letzteres zeigt den Gehalt des Präparates in Form von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Ueber Stärke;* von Hanausek<sup>3)</sup>.

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Stärkemehl hat Claassen ein Product gewonnen, welches ganz und gar die

1) Apoth.-Ztg. 1896, 800.  
No. 14; Pharm. Ztg. 1896, 310.  
1896, No. 4 und 5.

2) Zeitschr. d. Oesterr. Ap.-V. 1896,  
3) Zeitschr. d. allg. öst. Apoth.-Ver.

Eigenschaften einer chemischen Verbindung zeigt. Dieses von der chemischen Fabrik Rhenania in Aachen unter der Bezeichnung „Amyloform“ in den Arzneischatz eingeführte Mittel besitzt nach Untersuchungen von Aufrecht<sup>1)</sup> folgende Eigenschaften: Es ist mit ausgeprägt antiseptischen Eigenschaften ausgestattet und stellt ein amorphes, rein weisses, völlig geruchloses und beständiges Pulver dar, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Unter dem Mikroskop bei 150 facher Vergrösserung betrachtet, zeigt es unregelmässig geformte Gebilde, welche Merkmale einer bestimmten Stärkeart nicht mehr erkennen lassen. Der Wassergehalt beträgt nach sechsstündigem Erhitzen auf  $110^{\circ} = 2,87\%$ , wobei eine Zersetzung des Pulvers nicht stattfindet, so dass eine Sterilisierung von Amyloformgaze ohne Bedenken ausgeführt werden kann. Setzt man das Pulver einer höheren Temperatur aus, etwa bis auf  $180$  bis  $200^{\circ}$ , so bläht sich dasselbe stark auf unter Entwicklung bräunlicher, stechend riechender Gase. Die  $0,449\%$  betragende Asche ist rein weiss, reagirt schwach alkalisch und besteht vorzugsweise aus Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd und Kalk. Mit etwa 50 Th. Wasser erhitzt, giebt das schleimig gewordene Filtrat mit Jodjodkali eine Anfangs schwache, allmählich stärker werdende Bläuung, welche beim Erhitzen wieder verschwindet. Die durch Erhitzen bewirkte, wässrige Lösung von Amyloform ist vollkommen neutral. Fügt man dem Filtrat einige Tropfen einer ammoniakalischen Silbernitratlösung hinzu, so bildet sich ein prächtiger Silberspiegel, der lange Zeit hindurch bestehen bleibt. Durch zahlreiche, mit Amyloform vorgenommene, bakteriologische Versuche konnte die bakterienhemmende Wirkung des Pulvers festgestellt werden. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass Amyloform im Kontakt mit dem Gewebe ununterbrochen unter Freiwerden von Formaldehyd und Abspaltung von Stärke, welche resorbirt(?) wird, zerlegt wird.

Seine Untersuchungen über die *Constitution der Jodstärke* fasst F. Musset<sup>2)</sup> dahin zusammen, dass dieselbe bestimmt als chemische Verbindung anzusehen ist.

Ueber ein merkwürdiges *Verhalten von Chloralhydrat zu Stärkemehl und Jod* berichtete Ed. Schaer<sup>3)</sup>.

Die *Einwirkung des Chloroforms auf Stärke* studirte Frz. Musset<sup>4)</sup>. Danach wird verkleisterte Stärke durch Chloroform in eine der durch Salzsäure löslich gemachten Stärke ähnliche Modification übergeführt. Erhitzt man die Mischung nach einigen Monaten, so löst sich die Stärke bis auf die Gewebelemente auf, scheidet sich beim Erkalten aber wieder ab und bildet dann einen vorzüglichen zarten Kleister, der bei einem Gehalt von etwa  $1\%$  nur eine schmale Flüssigkeitsschicht absondert und durch Chloroform sehr lange frisch erhalten werden kann. In der klaren Flüssigkeit findet sich auch etwas Dextrin.

1) Pharm. Ztg. 1896, 615.

2) Pharm. Centralh. 1896, 556.

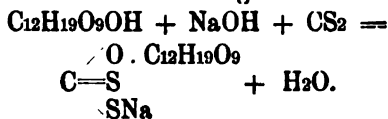
3) ebenda No. 34.

4) ebenda 36.

Nach einem Patente verfährt man zur *Bereitung löslicher Stärke* folgendermassen: Man nimmt auf 100 Theile Stärke 1 Theil Salzsäure und versetzt mit Wasser, bis die Mischung eine steife Paste gebildet hat. Dieselbe wird dann bei 20—40° getrocknet, bis sich eine Probe des Productes in heissem Wasser auflöst, ohne zu gelatiniren. Hierauf wird mit alkalicarbonathaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäure ausgewaschen und endlich getrocknet <sup>1)</sup>.

*Verfahren zur Darstellung von Cellulosetetracetat* von C. F. Cross und E. J. Berau in New-Comt b. London. D. R.-P. No. 85329. Die durch Mischen von Cellulosehydrat (ein Aequivalent) mit einer concentrirten Zinkacetatlösung (1—2 Aequivalente) erhaltene Masse wird durch Erhitzen auf 110° C. vollkommen entwässert und dann bei niedriger Temperatur mit Acetylchlorid (2 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Zinkacetat), sei es für sich oder nach Lösen in indifferenten Lösungsmitteln (z. B. Chloroform) behandelt. Das Cellulosetetracetat ist fest. Aus seiner Lösung in Chloroform wird es je nach der Concentration der Lösung in Form von durchscheinenden Häutchen oder Blättchen erhalten und zeigt in seinen physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den Cellulosenitraten, ohne deren explosive Eigenschaften zu besitzen, so dass es als Ersatz für Collodium Verwendung finden kann.

*Viscose* wird nach L. Vossen <sup>2)</sup> folgendermassen dargestellt. Das zerkleinerte Kiefernholz wird unter Druck mit Natronlauge gekocht und durch diesen Process in die sog. Natroncellulose übergeführt. Durch Behandlung der Natroncellulose mit 8 % ihres Gewichts Schwefelkohlenstoff gelangt man zur Viscose. Dieselbe ist in Wasser löslich und hat die Eigenschaft, bei mehr als 1 % Gehalt die Lösung zu einem gallertartigen Coagulum gestehen zu lassen, welches sich formen lässt. Dasselbe schrumpft nach einiger Zeit zusammen und erstarrt zu einer hornartigen Masse. — Leicht lässt sich die Viscose aus der Lösung ausscheiden durch Erwärmen derselben auf 60—80°. Die auf die eine oder die andere Weise abgeschiedene Viscose ist dann in Wasser vollkommen unlöslich. Fasst man die Cellulose als Alkohol der Formel  $C_{12}H_{19}O_9OH$  auf, so lässt sich die Bildung der Viscose durch Einwirkung von Natronlauge und Schwefelkohlenstoff in folgender Weise erläutern:



Die Viscose würde demnach dem Typus des xanthogensauren Natriums entsprechen. Sie lässt sich leicht acetyliren unter Ersatz des Natriums durch die Acetylgruppe. Das Product löst sich leicht in Chloroform etc. und bildet in der Lösung einen Ersatz

1) Pharm. Centralh. 1896, 285.

2) Chem. Ztg. 1896, 20, 385.

für Collodium. Dasselbe stellt auch einen vorzüglichen Isolirstoff für elektrische Zwecke dar. — Die Viscose kann ferner in der Papierfabrication einen Theil des Harzleimes ersetzen, sie eignet sich ferner für Appreturen, und geben damit getränkte Gewebe ein vorzügliches Dichtungsmaterial. Die getrocknete Viscose ermöglicht die Herstellung sämmtlicher Gegenstände, welche aus Horn, Elfenbein, Celluloid darstellbar sind.

## II. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

### 1. Benzolderivate.

#### a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Das *Theerbenzol*, das bekanntlich Thiophen enthält, lässt sich von letzterem nach A. Haller und Michel<sup>1)</sup> durch Erhitzen mit 0,5—1 % wasserfreiem Aluminiumchlorid befreien. Es entweicht Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff und das Benzol, das hierauf destillirt und mit Soda gewaschen wird, ist sodann thiophenfrei. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den bereits besprochenen Ergebnissen der Untersuchung Heusler's über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer- und Erdöldestillate.

Interessante Untersuchungen Fr. Heusler's<sup>2)</sup> über die *Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer- und Erdöldestillate* führen zu den auch technisch verwertbaren Ergebnissen, dass man durch Erhitzen von Gemengen gesättigter, ungesättigter und geschwefelter Kohlenwasserstoffe (also der rohen Braunkohlen-, Steinkohlen- und Schiefertheeröle, sowie Petroleumdestillate) mit  $Al_2Cl_6$  die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und die Schwefelverbindungen (dieselben gehören meist der Thiophenreihe an) entfernen kann. Die Thiophene u. s. w. werden hierbei zersetzt und die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in hochsiedende Schmieröle verwandelt. Das Reactionsproduct wird von einem entstandenen und ausgeschiedenen, aluminiumhaltigen Harze getrennt und mit Wasserdampf destillirt, wobei die nicht angegriffenen gesättigten Kohlenwasserstoffe übergehen. Bei weiterer Destillation unter vermindertem Druck gehen dann die aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstandenen hochsiedenden Schmieröle über. Man hat, wie leicht ersichtlich, mit diesen Ergebnissen auch eine Reaction gefunden, um bequem und anscheinend bei Producten von sehr verschiedenartiger Zusammensetzung den Gehalt eines Gemenges von Kohlenwasserstoffen an gesättigten Substanzen zu bestimmen.

Zur *Unterscheidung von Benzol und Benzin* soll sich nach A. Lainer<sup>3)</sup> Alkohol eignen; mit Spuren desselben geschüttelt trübt sich das Benzol, während Benzin klar bleibt.

1) Bull. Soc. chim. 1896, 390.  
288, 318.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896,  
3) Phot. Korr. 1896, 288; Chem. Ztg. 1896, Rep. 180.

Die in den analytischen Handbüchern angeführte Methode zur *Unterscheidung von Petroleumbenzin und Benzol*, welche auf der verschiedenen Färbung der Lösung von Jod in diesen Kohlenwasserstoffen basirt, ist nach Holde<sup>1)</sup> nur wenig brauchbar. Holde empfiehlt ein Verfahren, welches auf der verschiedenen Löslichkeit von Asphalt in Petroleumbenzin und Benzol beruht.

Einige *Identitätsreactionen des Acetanilids* beschrieb Ch. Platt<sup>2)</sup>. Die Lösung des Acetanilids in Schwefelsäure färbt sich nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung dunkelgrün, die salzsaure Lösung durch Kaliumpermanganat olivengrün, durch verdünnte Chromsäurelösung gelbgrün. Mit Bromwasser giebt die Salzsäurelösung des Acetanilids einen gelbweissen Niederschlag, mit Chlorwasser eine dunkelblaue Färbung. Wenn man Acetanilid mit dem gleichen Gewicht Chlorzink auf 270° erhitzt, so bildet sich erst Orthoamidoacetophenon und dann Flavanilin ( $C_{14}H_{11}N_2$ ), eine gelbe Masse mit grüner Fluorescenz.

*Verfahren zur Darstellung von künstlichem Moschus* von den Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse (D. R.-P. No. 84336). An Stelle der bisher gebräuchlichen Kohlenwasserstoffe und Phenoläther braucht man jetzt auch die Cyanabkömmlinge derselben, nämlich Butyltoluylcyanid, Butylxylylcyanid und Butyl-m-Kresolmethyläthercyanid. Man trägt z. B. 10 Th. Butyltoluylcyanid in ein Gemisch von 40 Th. rauchender Salpetersäure und 80 Th. rauchender Schwefelsäure ein, erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, giesst das Reactionsproduct in Wasser aus und krystallisirt die ausgeschiedene Masse aus Alkohol um. In ähnlicher Weise werden auch die anderen Cyanide der Nitrirung unterworfen.

*Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten der Oxytriphenylmethane* von A. Classen in Aachen. D. R.-P. No. 85929. Jodderivate des Aurins, sowie der Rosolsäure lassen sich leicht in der Weise darstellen, dass man Aurin oder Rosolsäure in alkalischer Lösung a) mit Jod, Chlorjod, Chlorjodsäure oder analogen Verbindungen oder b) mit Jodsalzen unter Benutzung eines das Jod in Freiheit setzenden Mittels (z. B. elektrischer Strom, Chlor, Chlorkalk, Brom u. s. w.) behandelt und eventuell die Jodverbindungen durch Zusatz von Säuren ausfällt. Bemerkenswerth ist, dass dabei alle Jodatome in die Benzolkerne eintreten, während die Hydroxylgruppen frei bleiben und den resultirenden Verbindungen den Charakter starker Säuren verleihen, infolgedessen diese befähigt sind, mit den Leicht- und Schwermetallen Salze zu bilden. Die so entstehenden Jodkörper sind sämmtlich geruchlos und sollen pharmaceutische Verwendung finden.

*Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten des Phenolphthaleins* von A. Classen in Aachen. D. R.-P. No. 85930. Das Phenolphthalein lässt sich durch geeignete Behandlung mit Jod in Jod-

1) Mittheil. d. königl. techn. Versuchsanst. in Berlin, 1895, 241.

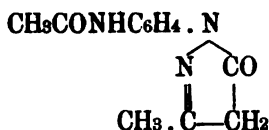
2) Amer. Drugg. 1896, 4.

verbindungen überführen, denen ausgezeichnete antiseptische Wirkungen zukommen. So sind dieselben beispielsweise im Stande, das Wachsthum von Typhus- und Milzbrandbacillen vollkommen zu verhindern. Sie unterscheiden sich von den bisher dargestellten Jodderivaten der Oxykörper hauptsächlich dadurch, dass durch den Eintritt aller Jodatome in die Phenolkerne die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen frei bleiben und den resultirenden Verbindungen den Charakter starker Säuren verleihen. Die Herstellung geschieht auf die Weise, dass man Phenolphthalein in alkalischer Lösung a) mit Jod, Chlorjod, Chlorjodsäure oder analogen Verbindungen oder b) mit Jodsalzen unter Benutzung eines das Jod in Freiheit setzenden Mittels (z. B. elektrischer Strom, Chlor, Chlorkalk, Brom u. s. w.) behandelt und eventuell die Jodverbindungen durch Zusatz von Säuren ausfällt.

*Verfahren zur Darstellung von Jodderivaten des Phenolphthaleins* von A. Classen in Aachen, D. R.-P. 86069. Nach diesem neuen Verfahren wird das Phenolphthalein nicht, wie nach Patent No. 85930 in einer Lösung von Natron- oder Kalihydrat oder Ammoniak jodirt, sondern man bringt das in wässrigen Lösungen von borsauren Salzen, Biboraten, Phosphaten oder Pyrophosphaten gelöste Phenolphthalein mit freiem Jod in Jodkalilösung oder einem anderen Lösungsmittel für Jod oder mit Jodkalium oder jodsauren Salzen unter Anwendung eines das Jod frei machenden Mittels in Berührung. Bei dieser Operationsweise vollzieht sich die Jodirung in einer ausgesprochen sauren Lösung, da die in den oben genannten Salzen enthaltenen Säuren, durch die Einwirkung des Jods in Freiheit gesetzt, eine nachweisbar saure Reaction der Flüssigkeit hervorrufen und somit die sofortige Abscheidung des Tetra-jodphenolphthaleins bedingen. Dieser Jodkörper ist ein vorzügliches Ersatzmittel für Jodoform bei der Wundbehandlung, ist absolut ungiftig, sowohl äusserlich wie innerlich angewendet, und wirkt durchaus nicht reizend.

Den zahlreichen Jodverbindungen, welche für die Wundbehandlung Verwendung finden und finden sollen, gesellt sich in den von E. Fröhlich (D. R.-P. 87970) dargestellten *Doppelverbindungen des Chlorjods mit Diazokörpern* eine neue Körpergruppe zu. Diese Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlorjod oder Chlorjodsäure auf Diazokörper entstehen, sind meist gelb gefärbt, krystallinisch und geruchlos. Sie spalten leicht Jod ab und werden durch das in den Wundsekreten enthaltene Wasser zersetzt unter Bildung therapeutisch wirksamer Phenole. In den Handel ist noch keines dieser Präparate gelangt.

*Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten des Acetylamidophenylhydrazins mit Acetessigester* von J. D. Riedel in Berlin. D. R.-P. No. 85 883. p-Acetylamidophenylhydrazin (D. R.-P. No. 80 843) wird mit einem Ueberschuss von Acetessigester auf etwa 150° erhitzt. Das so erhältliche Condensationsproduct



ist in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich und bildet gelbweisse Nadeln vom Schmelzpunkt  $280^\circ$  (unkorr.). Durch Erhitzen mit Mineralsäuren wird die Acetylgruppe abgespalten. Durch Acetylierung erhält man das aus heissem Alkohol in weissen Nadeln krystallisierende und bei  $180^\circ$  schmelzende Diacetylamidophenylmethylpyrazolon, welches von dem Acetylamidophenylmethylpyrazolon der Patentschrift No. 61 794 verschieden ist. Das Condensationsproduct des p-Acetylamidophenylhydracins mit Methylacetessigester schmilzt bei  $270^\circ$  (unkorrig.).

### b. Phenole und zugehörige Verbindungen.

Für die *Bestimmung des Phenols in Seifen und Desinfektionsmitteln* haben H. Fresenius und C. Makin<sup>1)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet. Man destillirt die mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzte Seife etwa eine Stunde lang im Wasserdampfstrom, versetzt das Destillat mit Natriumbromat- und Natriumbromidlösung, giebt 5 cc concentrirte Salzsäure und, nach  $\frac{1}{2}$ -stündiger Einwirkung der Bromlösung, Jodkaliumlösung hinzu, worauf das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitirt wird. Bei Untersuchung von Desinfektionsmitteln werden 0,5 g derselben mit wenig Wasser und Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, worauf man im Wasserdampfstrom destillirt und wie angegeben weiter verfährt.

Zur *Bestimmung des Phenols in Seifen und Desinfektionsmitteln* hat V. Coblenz<sup>2)</sup> folgende Methoden angegeben. Für Seifen: Ein etwa 0,1 g Phenol enthaltendes Muster wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Dann unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation mit strömendem Wasserdampf bis alles Phenol übergegangen ist (etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde) und fügt 85–100 cc Bromlösung hinzu (2,04 g Natr. bromic. und 6,959 g Natr. bromat. im Liter). Nach halbetündigem Stehen fügt man eine frisch bereitete Lösung von 1,25 g Jodkalium in 10 cc Wasser hinzu, verschliesst das Gefäss sorgfältig und lässt 12 Stunden lang stehen. Dann wird mit Thiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod zurücktitirt und das Phenol in der bekannten Weise berechnet.

Zur Untersuchung von Desinfektionspulvern (Carbolkalk und dergl.) bringt man etwa 0,5 g davon mit etwas Wasser in eine Retorte, welche 50 cc concentrirte Salzsäure enthält. Dann destillirt man im Dampfstrom bis alles Phenol übergegangen ist und bestimmt letzteres in der soeben angegebenen Weise.

Eine vergleichende Arbeit über die verschiedenen zur Zeit

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 325.

2) Americ. Drugg. 1896, No. 6.



gebräuchlichen Methoden zur *Bestimmung von Phenol* veröffentlichte G. Frerichs<sup>1)</sup>.

*Para-Chlorphenol* löst sich zu 1½—2 % in Wasser, wobei jedoch nie eine klare Lösung erhalten wird. Wie Nencki<sup>2)</sup> mittheilt, darf eine wässrige Lösung von *Para-Chlorphenol* nur im filtrirten Zustande angewendet werden, weil die schwebenden Theilchen, welche z. B. in einer 2 %ig. Lösung immer enthalten sind, die Wunden reizen. Will man *Para-Chlorphenol* in concentrirter Lösung zu Pinselungen u. s. w. anwenden, so muss als Lösungsmittel Glycerin benutzt werden, worin sich das Präparat in beliebiger Menge löst.

Zur *Gehaltsbestimmung des Liquor Cresoli saponatus* machte A. Schneider<sup>3)</sup> einige bemerkenswerthe Mittheilungen. Derselbe hat nach der von ihm angegebenen Methode (*Pharm. Ztg.* 1895, No. 76) eine Anzahl gangbarer Kresolpräparate des Handels auf ihren Gehalt an reinem Kresol untersucht und folgende Zahlen erhalten:

Kreolin Pearson . . . . .	33 %
Cresolum crud. D. A.-B. III . . . . .	85 „
Kresol Nördlinger . . . . .	95 „
Kresol (wasserlöslich) Raschig . . . . .	50 „
Liquor Creoli sapon. D. A.-B. III . . . . .	50 „
Lysol Schülke & Mayr . . . . .	50 „
Sanatol . . . . .	10 „
Saprol Nördlinger . . . . .	40 „

Der Umstand, dass in der officinellen Kresolseifenlösung genau 50 % reines Kresol gefunden wurden, erscheint auffällig, wenn man bedenkt, dass die Rohkresole des Handels meist bis zu 12 % Wasser enthalten. Dass trotz dieses Mankos die Analyse ebenso viel reines Kresol erkennen liess, wie Rohkresol zur Verarbeitung gelangt war, lässt sich jedoch durch die regelmässig zu beobachtende Bildung von Unterlauge bei der Darstellung des *Liquor Cresoli sapon.* erklären. Beträgt die Menge dieser Unterlauge z. B. 5 %, so würde dadurch schon ein Gehalt von 10 % Wasser im Rohkresol unwesentlich gemacht werden.

Auch L. de Koningk<sup>4)</sup> hat sich mit der *Untersuchung löslicher Kresolpräparate* beschäftigt und empfiehlt zu diesem Zwecke das folgende Verfahren: Das Wasser bestimmt man durch vorsichtige Destillation von 100 cc des Präparates, wobei das Destillat in einem graduirten Cylinder aufgefangen wird. Wenn kein Wasser mehr übergeht, schüttelt man das Destillat mit einigen Kubikcentimetern Benzol, um die mit abdestillirten flüchtigen Oele aufzulösen, und liest dann das Volumen der nun scharf abgegrenzten Wasserschicht ab. Zur Bestimmung der reinen Kresole schüttelt man 50 cc erst mit 200 cc 10 %iger Natronlauge und dann mit 50 cc Petroleumäther 10 Minuten lang gut durch. Die wässrige

1) *Apoth. Ztg.* 1896, No. 47.      2) *Pharm. Zeitschr. f. Russl.* 1895, 761.

3) *Pharm. Centralb.* 1896, No. 49.

4) *Nederl. Tijdschr. v. Pharm.*

1896, Decbr.; durch *Pharm. Ztg.*

alkalische Flüssigkeit wird bis zur Hälfte eingedampft und dann in einem Becherglase mit Salzsäure angesäuert. Um die Abscheidung der Kresole zu vervollständigen, wird die Flüssigkeit dann mit Kochsalz gesättigt und in einen graduirten Cylinder gebracht, in welchem die abgeschiedenen Kresole leicht gemessen werden können. Man misst dann noch etwa 3 ccm derselben ab, bestimmt das specifische Gewicht derselben und erhitzt sie im Luftbade auf 130°. Dabei verflüchtigen sich die Kresole und lassen das etwa vorhandene Harz zurück. Aus der Differenz ist der Gehalt an reinen Kresolen zu berechnen. Das Harz lässt de Koningh durch Ausschütteln mittels Petroleumäthers ermitteln. Man verdunstet den Petroleumäther dann auf dem Wasserbade, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt die Harze mit Salzsäure. Durch Waschen mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Verdampfen des letzteren erhält man dann die Harze in reinem Zustande. Den Alkaligehalt bestimmt man durch Titration der Asche.

Einen Beitrag zur quantitativen Bestimmung der Kresole lieferte G. Frerichs<sup>1)</sup>.

*Verfahren zur Herstellung eines Kresol und freie Fettsäuren enthaltenden Desinfectionsmittels* von F. Raschig in Ludwigs-hafen a. Rh. D. R.-P. No. 87 275. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass eine Seifenlösung, mit der man Kresol gemischt hat, dadurch die Fähigkeit gewinnt, beträchtliche Mengen Fettsäuren zu lösen. Ein dergestalt zusammengesetztes Desinfectionsmittel theilt mit bekannten ähnlichen (Solveol, Sapocarboll, Lysol) die Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein, macht aber, abweichend von jenen, in verdünnter Lösung damit benetzte, menschliche Haut oder Operationsinstrumente fast gar nicht schlüpfrig. Am bequemsten erfolgt die Darstellung dadurch, dass man 200 Th. Kresol nach einander mit 25 Th. Natronlauge (35 %); 100 Th. Oelsäure und 75 Th. Wasser unter Umrühren versetzt.

*Bacteriologische Untersuchungen über ein neues Desinficiens „Kresol-Raschig“*; von B. Schürmayer<sup>2)</sup>.

*Prüfungs-Vorschriften für die Sozjodol-Salze* nach Angaben der Firma H. Tromsdorff in Erfurt.

A. Allgemeine Prüfungen. 1. Beim Erhitzen der Sozjodol-salze für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure wird Jod frei, im letzteren Falle unter Bildung des an dem Geruch leicht erkennbaren Jodphenols. Aus den Lösungen der Sozjodolsalze wird durch Bromwasser Jod abgeschieden.

2. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure wird ebenfalls Jod in Freiheit gesetzt, nach dessen vollständiger Verjagung sich kleine Blättchen von Pikrinsäure ausscheiden.

3. Die wässrigen Lösungen der Sozjodolsalze geben mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung eine intensive blauviolette,

1) Apoth. Ztg. 1896, No. 61.

2) Arch. f. Hyg. Bd. XXV, 328.

später rothviolett werdende Färbung und bilden beim Erwärmen mit chloressigsaurem Kali und Salzsäure Chloranil (Tetrachlorchinon), welches sich in goldglänzenden Blättchen abscheidet und an dem eigenartigen und intensiven Geruch selbst in der stärksten Verdünnung erkennbar ist.

B. Specielle Prüfungen. 1. Acid. sozodolic. kommt in Form kleiner prismatischer Krystallnadeln in den Handel, welche in Wasser, Alkohol und Glycerin äusserst leicht löslich sind. Die Prüfung der Säure auf Verunreinigung erfolgt in derselben Weise, wie beim Kaliumsalz angegeben ist.

2. Hydrargyrum sozodolic. erscheint im Handel als ein tief citronengelbes äusserst feines lockeres Pulver mit dem constanten Quecksilbergehalt von 32 % (der Formel des Salzes  $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2\left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Hg}$ . entsprechend).

Beim Erhitzen bläht sich das Salz auf, ähnlich wie das Kaliumsalz und verflüchtigt sich rasch, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In Wasser und Alkohol ist es so gut wie unlöslich.

0,5 g des Salzes sollen sich dagegen in 30 cc einer 5%igen Kochsalzlösung leicht beim Umschütteln lösen; die frischbereitete Lösung darf dabei keinen weissen oder gelblichweissen Niederschlag suspendirt enthalten, sondern es darf höchstens eine schwache milchige Trübung bemerkbar sein. Werden 0,1 g des Salzes unter Zusatz von 1 cc Salpetersäure D. A. III in 9 cc Wasser unter Erwärmen gelöst, so darf diese Lösung mit 2 Tropfen Silberlösung versetzt, höchstens eine Spur von Opalisierung zeigen (Chlor).

0,2 g des Salzes lösen sich auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure leicht in 20 cc Wasser auf. Je 10 cc dieser Lösung dürfen weder mit Chlorbaryum (man setzt höchstens 2—3 Tropfen zu) noch mit verdünnter Schwefelsäure sich trüben (Schwefelsäure resp. Baryt).

Mit Ammoniak giebt eine Lösung des Salzes in Kochsalz einen gelblichweissen, in's graue ziehenden, mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag.

Die quantitative Bestimmung des Quecksilbers geschieht durch Lösen von 2 g des Präparates in Kochsalzlösung (5%), Zusatz von nur 1—2 Tropfen Salzsäure und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelquecksilber wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen.

3. Kalium sozodolicum erscheint im Handel als ein weisses leichtes Pulver, das sich beim Erhitzen auf dem Platinblech ausserordentlich aufbläht (ähnlich fast wie die aus Rhodanquecksilber entstehenden sogenannten Pharaoschlangen); dabei tritt der sehr unangenehme Geruch nach Jodphenol auf.

In Alkohol ist es unlöslich. 0,5 g des feinstzerriebenen Salzes lösen sich in 50 cc Wasser von 15° durch blosses Umschütteln auf.

Versetzt man 20 cc dieser Lösung mit 2 Tropfen einer Silberlösung, so entsteht sofort ein rein weisser Niederschlag, der in

verdünnter reiner Salpetersäure (concentrirte Säure macht leicht etwas Jod frei) sich lösen soll. Es darf höchstens eine ganz schwache Opalisierung verbleiben (Spuren von Chlor). Bleibt eine gelblich weisse Trübung zurück, so enthält das Präparat Spuren freien Jods.

Giebt man zu 10 cc obiger Lösung einige Tropfen Chlorbaryumlösung (1:20), so soll sich der entstehende weisse Niederschlag (Baryum soziodolic.) beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak vollständig ohne Trübung wieder lösen (eine Trübung zeigt Schwefelsäure an). Einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure sollen zu 10 cc obiger Lösung hinzugefügt keine Trübung geben (Barytgehalt).

Schwefelammonlösung, sowie Schwefelwasserstoffwasser dürfen eine Lösung von 0,5 g des Salzes in 50 cc Wasser nicht verändern.

Bromwasser darf, mit der wässrigen Lösung (0,5 g in 50 cc) geschüttelt, keine Trübung geben (milchige Trübung würde Phenolkalium als Tribromphenol anzeigen).

4. Natrium soziodolicum kommt in schönen weissen prismatischen Nadeln in den Handel. Es schmeckt anfangs adstringierend, dann süsslich. 1 g löst sich leicht in 20 cc kalten Wassers, schon lauwarmes Wasser löst wesentlich mehr. In warmem Glycerin ist die Löslichkeit fast die gleiche. In warmem, besonders wässrigem Alkohol (80 %) ist es bis 5 % löslich. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bläht es sich nicht auf.

Die für das Kaliumsalz angegebenen Prüfungen auf Chlor, Schwefelsäure, Baryt etc. gelten auch für diese Verbindung.

5. Zincum soziodolicum krystallisirt in feinen farblosen Nadeln. Es bläht sich beim Erhitzen nicht auf. Es löst sich in Alkohol viel leichter als in Wasser. Das fein verriebene Salz löst sich in kaltem Wasser 2:100, in warmem Wasser 5:100, auch nach dem Erkalten in Lösung bleibend. 1 g des Salzes löst sich leicht in 10 g Alkohol von gewöhnlicher Temperatur.

Die für das Kaliumsalz angegebenen Prüfungsmethoden kommen auch hier zur Anwendung.

Mit Schwefelammonium giebt das Zinksalz natürlich einen weissen Niederschlag.

6. Die Prüfung der übrigen Soziodolsalze, Aluminium, Ammonium, Argentum, Lithium, Magnesium, Plumbum etc. erfolgt in der gleichen Weise, wie unter Kalium soziodolicum angegeben<sup>1)</sup>.

Eine neue *Dulcinreaction* theilt A. Jorissen<sup>2)</sup> mit. Das Reagens wird wie folgt bereitet: Man stellt durch Fällung 1–2 g gelbes Quecksilberoxyd dar, wäscht dieses aus und löst es in verdünnter Salpetersäure. Man verdünnt mit Wasser und giebt Natronlauge hinzu, bis ein geringer ungelöster Rückstand des entstehenden Präcipitats verbleibt. Man verdünnt darauf bis auf

1) Apoth. Ztg. 1896, 225 u. 226.

2) Journ. de Pharm. d. Liège III 1896, No. 2.

15 cc, lässt absetzen und decantirt. Es wird auf diese Weise eine salpetersäurefreie Quecksilbernitratlösung erhalten.

Zum Nachweis des Dulcins schüttelt man den fraglichen Körper mit 5 cc Wasser an, giebt das Gemisch in ein Reagensglas, fügt 2—4 Tropfen der obigen Lösung hinzu und stellt das Röhrchen 5—10 Minuten in kochendes Wasser. Bei Anwesenheit von Dulcin nimmt die Flüssigkeit dabei eine violette Färbung an. Man giebt darauf zu dem Gemisch etwas Bleidioxyd, worauf die violette Farbe prachtvoll hervortritt. Jorissen konnte auf diese Weise noch 1 mg Dulcin nachweisen. Um das Dulcin mit Hülfe obiger Reaction in Getränken (Wein, Bier etc.) nachzuweisen, ist es natürlich nöthig, dasselbe zuvor auszufällen, was am besten mit Hülfe der bekannten Morpurgo'schen Methode geschieht. Dieselbe besteht im Wesentlichen darin, dass man das betr. Getränk mit dem zwanzigsten Theile seines Gewichts an Bleicarbonat versetzt, das Ganze bis zur Sirupdicke einengt, mit Alkohol aufnimmt, diesen abdestillirt, den Rückstand mit Aether extrahirt und aus diesem das Dulcin durch Abdunsten des Aethers gewinnt.

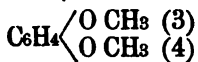
*Verfahren zur Herstellung von Brenzkatechin aus o-Brom- oder o-Chlorphenol* von E. Merck in Darmstadt. (D. R.-P. No. 84 828). Man erhitzt in einem verschliessbaren Gefässe, das am besten mit Rührwerk ausgestattet ist, die genannten Phenole mit Aetzkalkilauge bei offenem Ventil bis auf etwa 180°, worauf letzteres geschlossen und bis auf ungefähr 250° weiter erhitzt wird. Es genügt auch eine Erhitzung bis auf 130 bzw. 150°, anstatt 180 und 250°. Nach etwa 6—8 Stunden, wobei ein Druck von 3—4 Atmosphären sich entwickelt, ist die Reaction beendet. Aus der angesäuerten, nöthigenfalls filtrirten Lösung wird durch Aether das Brenzkatechin ausgeschüttelt.

*Triresorcin* erhielt O. Hesse<sup>1)</sup> aus Resorcin durch Condensation, indem er im zugeschmolzenen Rohre eine Mischung aus Resorcin, Eisessig und rauchender Salzsäure erhitze. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde gesammelt, mit Eisessig, dann mit Aether ausgewaschen und stellte dann salzsaures Triresorcin  $C_{18}H_{14}O_4$ ,  $HCl + H_2O$  dar, das Krystallwasser entweicht bei 120°. Die Verbindung bildet kleine platte Prismen, welche in durchfallendem Lichte gelb, im reflektirten feurig roth erscheinen und in Aether, Benzin und Chloroform fast unlöslich sind. Durch Kochen mit Wasser wird die Salzsäure abgeschieden und das aus kochendem Wasser erhaltene Triresorcin bildet kleine, kurze Prismen, welche im durchfallenden Lichte gelb, im reflektirten bläulich dunkelroth, metallglänzend erscheinen. Es ist sehr schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform löslich, die Lösungen zeigen aber trotz der Schwerlöslichkeit des Triresorcins intensiv grüne Fluorescenz.

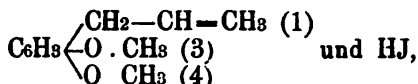
A. Schwarzrock<sup>2)</sup> fand, dass ein Zusatz von Glycerin die Löslichkeit des Thymols in Wasser wesentlich erhöhte.

1) Liebigs Ann. Chem. 1895, 289, 61.      2) Pharm. Centralh. 1896, 132.

*Synthese und Constitution des Eugenols.* Von den beiden bekannten Eugenolen enthält das im Nelkenöl vorkommende die Allyl-Gruppe — CH<sub>2</sub> — CH = CH<sub>2</sub>, während das von Tiemann-Kraaz untersuchte Eugenol die Propenyl-Gruppe — CH = CH — CH<sub>3</sub> enthält. Um Eugenol synthetisch darzustellen, behandelt Ch. Moureu<sup>1)</sup> das Veratrol (Brenzkatechindimethyläther)



mit Jodallyl und Zink. Hierdurch entsteht das Methyleugenol



welcher einen Theil des Veratrol demethylirt und dadurch Guajacol und Brenzkatechin giebt. Hieraus ergibt sich für das Eugenol die Constitution als Allylguajacol. Der erhaltene Körper ist identisch mit dem aus Eugenol erhaltenen Methyläther; er absorbiert energisch Brom; mit KMnO<sub>4</sub> oxydirt giebt er, wie natürliches Methyleugenol, Methylvanillinsäure; 24 Stunden mit alkoholischem KOH erhitzt, wird er in Isomethyleugenol verwandelt, wobei sich der Siedepunct (245—249°) um 14° erhöht (258—263°). Endlich giebt das so erhaltene Isomethyleugenol mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydirt, Methylvanillinsäure, genau wie das natürliche Präparat.

Interessante *Reactionen des Guajacol* beobachtete Ad. Jaworowski<sup>2)</sup>. Ein Tropfen Guajacol oder Buchentheerkreosot (also guajacolhaltiges) bewirkt in ammoniakalischer Silberlösung Abscheidung metallischen Silbers, welcher Vorgang durch Erwärmen beschleunigt wird, eine 5%ige Silberlösung ist die geeignetste. Guajacol und ammoniakalische Silberlösung gemischt und bei Seite gestellt, färben sich nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure langsam roth.

Eine einfache Methode zur *Unterscheidung von Guajacol und Kreosot* hat S. Vreven<sup>3)</sup> angegeben. Man giebt in ein Reagensglas einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, 2—3 Tropfen Aether, je 1—2 Tropfen concentrirte Salpetersäure und Salzsäure und schüttelt gut durch. Dabei färbt sich die Mischung, besonders die ätherische Schicht, zuerst rothbraun. Nach der freiwilligen Verdunstung des Aethers jedoch zeigen sich, wenn Guajacol zugegen war, sehr bald gut ausgebildete, nadelförmige Krystalle, während Kreosot nur Oeltröpfchen erkennen lässt. Zur schnelleren Hervorbringung der Erscheinung empfiehlt es sich, das Reagensglas ein wenig zu schütteln. Carbonsäure giebt unter denselben Verhältnissen übrigens eine ganz ähnliche Reaction, doch ist die

1) Journ. Pharm. Chim. Ser. 81, Tome III 62.

2) Pharm. Ztschr. für Russl. 1896, No. 22.

3) Monit. de la Pharm. 1896, 549.

Form der durch sie hervorgebrachten Krystalle leicht von den durch Guajacol erzeugten Nadeln zu unterscheiden.

Der Unterschied von Guajacol und Buchenholztheerkreosot lässt sich nach Ed. Crouzal<sup>1)</sup> durch folgende Reactionen feststellen: Kalkwasser färbt Guajacol blau, Kreosot nicht. Natronlauge färbt Guajacol roth, Kreosot hellgelb. Verdünnte Salpetersäure färbt Guajacol roth, Kreosot weniger intensiv roth. Weinsteinsäure färbt Guajacol gelb, Kreosot weniger intensiv gelb. Verdünnte Salzsäure färbt beide nicht.

Mit den Namen *Eosot* (*Kreosotum valerianicum*) und *Geosot* (*Guajacolum valerianicum*) wurde der Baldriansäure-Kreosot- bezw. Guajacolester bezeichnet<sup>2)</sup>.

*Mononitroguajacol* wurde von R. Meldola<sup>3)</sup> dargestellt. Das Guajacol wird zunächst acetylirt, das Acetylderivat in etwa dem gleichen Volumen Eisessig gelöst und zu dem gut gekühlten Gemisch ein beträchtlicher Ueberschuss von mittels Eisessig verdünnter, rauchender Salpetersäure allmählich hinzugefügt. Das so erhaltene, bei 101–102° schmelzende Mononitroguajacolacetat wird durch Kochen mit verdünnten Alkalien sehr leicht hydrolysirt. Das dadurch gewonnene Mononitroguajacol  $C_6H_5.NO_2.OCH_3.OH$  krystallisirt in Nadeln, welche bei 140° schmelzen.

Ueber die *Wirkung von Guajacol auf Gummi arabicum und andere Kohlenhydrate* von Ed. Crouzal<sup>4)</sup>. Verf. fand bei der Bereitung einer Gummi- und Guajacol enthaltenen Mixtur, dass sich dieselbe roth färbte. Angestellte Versuche über das Verhalten beider Stoffe zu einander führten zu dem Ergebniss, dass Gummi arabicum durch Guajacol aus seinen Lösungen gefällt wird; die Lösung wird allmählich granatroth. Buchentheerkreosot verhält sich ähnlich, doch ist die Intensität der Färbung von der Menge des vorhandenen Guajacols abhängig. Steinkohlentheerkreosot und Phenol gaben keine Färbung. Ammoniak führt das Granatroth in tief Violett über. Organische Säuren verlangsamen den Eintritt der Färbung. Licht und Wärme beeinflussen die Reaction nicht. Mischt man Gummi und Guajacol, und setzt Gummi hinzu, so entsteht eine beständige Emulsion, die nur langsam Gummi absetzt; setzt man aber Guajacol zu einer Gummilösung, so entstehen mehrere getrennte Schichten, deren oberste gefärbt, die unterste farblos ist. Alkohol an Stelle des Wassers giebt keine Färbung. — Reines Arabin wird zwar gefällt, aber nicht gefärbt. — Hieraus ergibt sich, dass der Niederschlag eine Verbindung von Gummi mit Guajacol ist, „Guajacolgummat“, welches durch Säuren, Alkalien, Borax leicht zersetzt wird unter Abscheidung von löslichem Gummi; selbst Wasser zersetzt allmählich den amorphen Niederschlag. Die Färbung rührt von dem Calcium und Kalium des Gummis her, da sie durch Säuren sofort aufgehoben wird. Hierzu gehören nur sehr geringe Mengen,

1) L'Union Pharm. XXXVII.

3) Chem. Ztg. 1896, 20, 521.

2) Pharm. Centralh. 1896, 494.

4) L'Union Pharm. XXXVII. 49.

(Zu S. 295.)

über die zw dem Neudrucke der dritten Ausgabe des

	°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
Acid. aceticu	61	1,060	1,059	1,058	1,057	1,056	1,055	1,055
" "	89	1,039	1,038	1,038	1,037	1,037	1,036	1,036
" carboli	67	1,066	1,065	1,064	1,064	1,063	1,062	1,062
" formici	60	1,060	1,059	1,059	1,058	1,058	1,058	1,057
" hydrob	07	1,206	1,206	1,205	1,205	1,204	1,204	1,203
" hydroc	23	1,122	1,122	1,122	1,121	1,121	1,120	1,120
" "	60	1,060	1,060	1,060	1,060	1,059	1,059	1,059
" lacticu	13	1,213	1,212	1,211	1,211	1,210	1,209	1,209
" nitricu	51	1,150	1,149	1,149	1,148	1,147	1,147	1,146
" "	87	1,386	1,384	1,383	1,382	1,381	1,379	1,378
" "	71	1,469	1,468	1,466	1,465	1,463	1,462	1,460
" phosph	53	1,153	1,152	1,152	1,152	1,151	1,151	1,151
" sulfuric	35	1,834	1,833	1,832	1,830	1,829	1,828	1,827
" "	27	1,826	1,825	1,824	1,823	1,821	1,820	1,819
" "	11	1,110	1,110	1,109	1,109	1,108	1,108	1,107
Aether . .	17	0,716	0,715	0,713	0,712	0,711	0,710	0,709
" acetic	00	0,899	0,898	0,897	0,896	0,896	0,895	0,894
" bromo	49	1,447	1,445	1,443	1,441	1,439	1,437	1,435
Amylenum hy	15	0,814	0,814	0,813	0,812	0,811	0,810	0,810
Amylium nit	71	0,870	0,869	0,868	0,866	0,865	0,864	0,863
Aqua Amygd	74	0,974	0,974	0,973	0,973	0,973	0,972	0,972
Potassium C	71	0,870	0,869	0,868	0,866	0,865	0,864	0,863

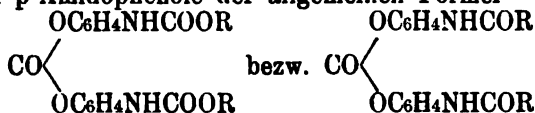




da das Arabin nur sehr wenig Ca bindet (97,33% : 2,67%), auch ist schon wenig Guajacol im Stande, viel Gummi als Guajacol-gummat niederzuschlagen. Entstehende neue Färbungen sind Folge der Reaction von Guajacol mit dem bez. Reagens. Von anderen Kohlehydraten wird durch Guajacol: Filtrirpapier orange-roth gefärbt, durch Alkohol, Aether und Chloroform wieder entfärbt; Tragant wird nicht gefärbt; Dextrin wird weder gefällt noch gefärbt. — Die Intensität der Färbung einer frischen Gummilösung durch Kreosot kann als Kriterium dienen für den Guajacolgehalt eines Kreosots. — Guajacol kann zur quantitativen Bestimmung des Gummis in Lösung benutzt werden; deshalb erscheint diese Reaction auch für das Laboratorium wichtig.

Eine neue *Reaction auf freie Pikrinsäure* beschrieb A. Swoboda<sup>1)</sup>. Bisher prüfte man bekanntlich auf Pikrinsäure entweder in sehr primitiver Weise mittels eines Seidenfadens, der sich eventuell waschecht gelb färbte, oder durch Zusatz von Traubenzucker, Cyankalium oder Schwefelkalium, wodurch sich alkalische Pikrinsäurelösungen unter Bildung von Isopurpursäure roth färben. Noch leichter kommt man nun nach Swoboda zum Ziele, wenn man die folgende Methode anwendet: Man versetzt eine kalte Lösung von Pikrinsäure in Wasser mit einer kalten wässrigen Lösung von Methylenblau. Es entsteht dabei sofort ein flockiger violetter Niederschlag, der sich in Aether, Chloroform und heissem Wasser mit blauer, resp. grüner Farbe löst und wahrscheinlich ein Pikrat darstellt. Lässt man die blaue Lösung des Niederschlages in Chloroform auf einem Porcellanschälchen verdunsten, so erhält man einen violett gefärbten Rückstand. Diese Reaction kann auch dazu benutzt werden, bei Gebrauchsgegenständen (z. B. hölzernen Kinderspielwaaren) Pikrinsäure direct auf den betreffenden Gegenständen nachzuweisen. Ist der zu untersuchende Körper mit einem durch Pikrinsäure gelb gefärbten Lacke überzogen, dann giebt man einige Tropfen Alkohol auf den Gegenstand, um den Lack in Lösung zu bringen, und versetzt mit der Methylenblaulösung. Es entsteht sofort ein violetter Niederschlag. Wenn man einige Tropfen Chloroform darauf giebt, löst er sich mit blauer Farbe auf, um nach dem Verdunsten als violetter Ueberzug zu erscheinen.

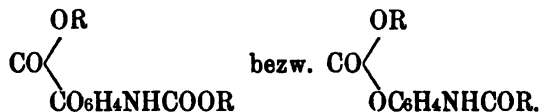
*Verfahren zur Darstellung von Kohlensäure- und Alkylkohlensäureäthern und p-Oxyphenylurethanen bezw. von acidylirten p-Amidophenolen* von E. Merck in Darmstadt. D. R.-P. No. 85803. Die Kohlensäureäther der p-Oxyphenylurethane und acidylirten p-Amidophenole der allgemeinen Formel



(R = Alkyl) werden erhalten durch Einwirkung von Phosgengas

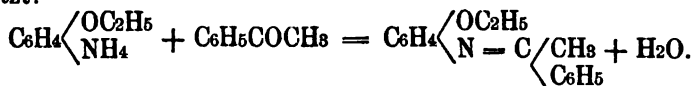
1) Zeitschr. d. Oesterr. Ap. V. 1896, No. 24.

auf die p-Oxyphenylurethane ( $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{NHCOOR}$ ) bzw. p-Acidylamidophenole ( $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{NHCOR}$ ) in wässriger alkalischer Lösung. Verwendet man an Stelle des Wassers einen Alkohol und an Stelle des Alkalis ein Alkoholat oder an Stelle des Phosgengases Kohlensäureäther in Gegenwart von Alkoholat, so entstehen gemischte Kohlensäureäther von der Formel



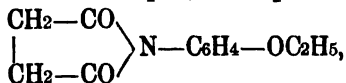
Der p-Kohlensäure-diphenylaethylurethanester (weisse Blättchen) schmilzt bei  $184^\circ$ , der p-Kohlensäurediacetanilidester bei  $200^\circ$ , der p-Kohlensäurephenyläthylurethanaethyl ester bei etwa  $140$  bis  $150^\circ$  und der p-Kohlensäure-acetanilidäthylester bei etwa  $120^\circ$ . Die nach vorstehendem Verfahren gewonnenen Producte sind angenehme und zuverlässige Antipyretica und wirken ausgesprochen antineuralgisch.

*Darstellung von Acetophenonphenetidid* von Valentiner u. Schwarz in Leipzig-Plagwitz (D. R.-P. 87 897). Acetophenon und p-Phenetidin werden im Verhältniss ihrer Molekulargewichte am Rückflusskühler für sich oder mit Wasser entziehenden Mitteln erhitzt:



Das so gebildete Acetophenonphenetidid ist eine in schönen citronengelben nadelförmigen Krystallen erhaltliche Verbindung mit dem Schmelzpunkt  $88^\circ$ , leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser. Es soll als antithermisches Mittel Anwendung finden.

*Pyrantin*, ein Antipyreticum, nennt A. Piutti<sup>1)</sup> einen von ihm dargestellten neuen Körper, das p-Aethoxylphenylsuccimid



der entweder durch Schmelzen des salzsauren p-Amidophenetols mit Bernsteinsäure oder des Phenacetins mit Bernsteinsäure erhalten wird. Die Schmelze wird mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die Ausbeute kommt der berechneten Menge sehr nahe. Pyrantin krystallisirt in farblosen prismatischen Nadeln, die bei etwa  $155^\circ$  schmelzen, in Aether unlöslich, in 1317 Th. Wasser von  $17^\circ$  und in 83,6 Th. Wasser von  $100^\circ$  löslich sind. Als Identitätsreactionen dienen die Folgenden:

1. Durch Salzsäure oder durch schmelzendes Kaliumbisulfat wird Spaltung in p-Phenetidin und Bernsteinsäure herbeigeführt. Das erstere wird durch die Eisenchloridreaction nachgewiesen.

1) Chem. Ztg. 1896, 7, 53.

2. Löst man 0,05 g Pyrantin in 2—3 cc heisser concentrirter Salzsäure und verdünnt darauf mit Wasser, so entsteht auf Zusatz eines Tropfens 3%iger Chromsäurelösung eine rubinrothe Färbung.

3. Schmilzt man Pyrantin mit Kali und fügt zu der wässrigen Lösung der Schmelze unterchlorigsaures Calcium hinzu, so erhält man eine allmählich zunehmende rothe Färbung.

4. Ammoniak und Chlorwasser färben die wässrige Lösung von Pyrantin hellgelb. Bei Anwesenheit eines Chininsalzes beobachtet man, dass die Fluorescenz der letzteren merklich abgenommen hat und bei neuem Zusatz der Reagentien tritt eine beständige blaugrüne Färbung ein. Durch Alkali wird das Pyrantin in Salze der p-Aethoxylphenylsuccinaminsäure übergeführt. Das sogenannte lösliche Pyrantin ist das Natriumsalz dieser Säure. Pyrantin und sein lösliches Natriumsalz sind von Renzi (Neapel) und Giovanni (Padua) in den Universitätskliniken geprüft, von Baldi, Gioffredi und Carrescia in pharmakologischer Hinsicht untersucht worden. Es ist nach übereinstimmendem Urtheil ein wahres physiologisches Antidotum des Fieberprocesses, indem es die organische Oxydation durch directe Wirkung auf die Zellen und Gewebe vermindert. Die Darstellung des neuen Mittels haben die Höchster Farbwerke unter Patentschutz übernommen.

#### c. Alkohole, Säuren und zugehörige Verbindungen.

*Verfahren zur Darstellung von Phenolalkoholen aus Phenolen durch Formaldehyd* von Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Elberfeld. D. R.-P. No. 85588. Bei Anwendung alkalischer oder neutraler Condensationsmittel reagiren die einwerthigen Phenole der Benzolreihe oder der Alkyloxysubstitutionsproducte mit Formaldehyd in der Weise, dass gleiche Moleküle der beiden Componenten sich zu Phenolalkoholen (Oxybenzylalkoholen) vereinigen. Aus Phenol entsteht auf diese Weise ein Gemisch von o- und p-Oxybenzylalkohol. Von den neutralen oder basischen Condensationsmitteln haben sich als brauchbar erwiesen die Oxyde und Hydroxyde der Metalle z. B. diejenigen von Ka, Na, Ca, Ba, Pb, Zn u. s. w., sowie die Metallsalze verschiedener schwacher, namentlich organischer Säuren. Nach den Angaben der Patentschrift kommen folgende Phenole zur Anwendung: Phenol, Guajacol, o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol, Thymol, Carvacrol und Eugenol.

H. Goldschmidt<sup>1)</sup> hat Versuche angestellt über den Einfluss der Salzsäureconcentration bei der Esterification der Benzoesäure in äthylalkoholischer Lösung, über den Einfluss von Wasserezusatz und die Ersetzung der Salzsäure durch andere Säuren, schliesslich über die Veresterungsgeschwindigkeiten einiger substituirtter Benzoesäuren. Es wurden folgende Resultate erhalten:

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, 3218.

Die Esterificirungsgeschwindigkeit ist bei Anwendung verdünnter alkoholischer Salzsäurelösungen proportional der Concentration der Salzsäure. Wasserzusatz verlangsamt die Esterification in hohem Maasse. Bromwasserstoff beschleunigt die Esterbildung etwa ebenso stark, Pikrinsäure dagegen weit schwächer als Salzsäure. Die substituirten Benzoësäuren werden verschieden rasch, die ortho-Substitutionsproducte stets am langsamsten verestert. Phenyllessigsäure besitzt gegenüber Benzoësäure eine äusserst grosse Esterificirungsgeschwindigkeit.

Einen Beitrag zur *Prüfung von Siambenzoësäure* lieferte P. Fromm <sup>1)</sup>. Während es durchaus nicht schwer fällt, eine sich bald braunfärbende Säure zu erlangen, konnte die bekannte Brunnengräber'sche Fabrik in Rostock dieser Forderung erst nach vielen Versuchen dadurch nachkommen, dass die in der Sublimirpfanne entstehenden Säuredämpfe möglichst schnell durch eine besondere Vorrichtung in die Condensationskammern fortgeführt wurden, um dieselben der veränderten längeren Einwirkung der höheren Temperatur zu entziehen. Diese so erzielte Säure zeichnet sich vor den in den gewöhnlichen bekannten Apparaten dargestellten Säuren einmal durch äusserst angenehmen Benzoëgeruch, andererseits durch schöne, hellgelbliche Farbe aus. Trotzdem aber hält das Product sämmtliche von dem Deutschen Arzneibuch gestellten Forderungen. Die Kaliumpermanganatprobe des Arzneibuches, die ja für die Beurtheilung einer Harzsäure besonders in's Gewicht fällt, wird von dieser Siamsäure nicht nur gehalten, sondern die vorgeschriebene Menge Kaliumpermanganat wird schon nach Verlauf von 5 Minuten (statt 8 Stunden D. A.-B.) entfärbt. Es ergiebt sich nach Ansicht des Verf. hieraus, dass die Farbe der Benzoësäure bei der Beurtheilung derselben nur eine ganz nebensächliche Rolle spielt.

Eine recht einfache, alle Fälle in's Auge fassende Methode zur *Prüfung verschiedener Benzoate auf saure und basische Salze* hat G. Rebière <sup>2)</sup> beschrieben.

Wenn man eine bestimmte Menge des Alkalibenzoates mit der genügenden Menge Salzsäure zersetzt, zur Trockne eindampft und die abgeschiedene Benzoësäure mit der etwa überschüssigen Salzsäure durch weiteres Erhitzen verjagt, so kann man durch Bestimmung des zurückgebliebenen Alkalichlorids mittels  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung die Menge des in der angewendeten Menge des Benzoates vorhanden gewesen Metalles leicht berechnen. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Silberlösung sei gleich n. Nun behandelt man eine gleiche Menge desselben Benzoates mit n Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure, wodurch die vorhandene Basis genau gesättigt wird, und titirt die hierbei frei gewordene Benzoësäure mit  $\frac{1}{10}$ -Alkalilauge mittels Phenolphthaleïn als Indicator. Die Menge der zur Neutralisation verwendeten Cubik-

1) Apoth. Ztg. 1896, No. 72.

2) Journ. de Pharm. et de Chimie 1896, No. 8.

centimeter sei gleich  $n'$ . Es ergeben sich dann folgende drei Möglichkeiten:

$n = n'$ : das Salz war neutral,

$n > n'$ : das Salz war alkalisch und  $n - n'$  zeigt den Gehalt an überschüssigem Alkali an,

$n < n'$ : das Salz war sauer und  $n - n'$  zeigt den Gehalt an überschüssiger Säure an.

*Verfahren zur Darstellung von Benzoësäuresulfonimiden* von Dr. F. von Heyden Nachf. in Radebeul. D. R.-P. No. 85491. Orthotoluolsulfonamide, speciell o-Toluolsulfonamid und dessen p-Nitrosubstitutionsproduct, werden in Alkali oder Erdalkali gelöst und der elektrolytischen Oxydation unterworfen.

Die Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (D. R.-P. 84666) gewinnen *Benzamid-o-sulfosäure*, die zur Darstellung von Saccharin Verwendung finden soll, durch Schmelzen von o-Sulfobenzoësäure oder deren Salzen (saures Kaliumsalz) mit Rhodanammonium bei höherer Temperatur.

Betreffs der *Reinheit der Handelssaccharine* machte Hefelmann <sup>1)</sup> darauf aufmerksam, dass die abweichenden Resultate über den Gehalt einzelner Saccharine an Parasäure auf eine unvollständige Aufschliessung des Saccharins durch 71%ige Schwefelsäure zurückzuführen sein dürften, und wies darauf hin, dass es durchaus unzulässig erscheint, von einem Gehalt an Parasäure zu reden, wenn man dieselbe in der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Lösung der Aufschlussäure nach ein- bis dreitägigem Stehen nicht als deutlichen Niederschlag wahrnehmen und durch Geschmack und Schmelzpunkt identificiren kann.

R. Hefelmann <sup>2)</sup> constatirte, dass das *Saccharin* und die dasselbe häufig begleitende p-Sulfaminbenzoësäure sehr verschieden löslich sind in Aether; 1 g des ersteren erfordert zur Lösung 132 cc, 1 g des letzteren mehr als 7800 cc Aether. Die Bestimmung der Löslichkeit eines Handelsaccharins in Aether und die der Schmelzpunkte des gelösten und ungelösten Theiles ermöglichen einen schnellen Schluss auf die Qualität der Waare.

*Die Reinigung des Saccharins* beschrieb W. J. Pope <sup>3)</sup>. Man krystallisirt das käufliche, para-Sulfaminbenzoësäure haltige Saccharin aus Aceton, wobei sich das reine Saccharin, Orthobenzoësäuresulfinid, aus kalter Acetonlösung in farblosen, durchscheinenden, monosymmetrischen, bis zu 2 cm langen Krystallen absetzt. Beim Zerreiben leuchten dieselben in prächtiger Phosphorescenz. Uebrigens wurde früher schon mitgetheilt, dass man beim Erhitzen von reinem Saccharin in einem Luftstrom eine Sublimation langer, farbloser, glänzender Krystalle erhält.

*Verfahren zur Reinigung von Saccharin* von Benno Jaffé & Darmstaedter in Berlin. D. R.-P. No. 87287. Das Reinigungsverfahren gründet sich auf die Beobachtung, dass p-Benzoësäure-

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 45.

2) Pharm. Centralh. 1896, 279.

3) Journ. Chem. Soc. LXVII, 985; The Pharm Journ. 1896, XI. N. 1923. 366.

sulfonamid, von welchem das Rohsaccharin bekanntlich eine mehr oder weniger grosse Menge stets enthält, in aromatischen Kohlenwasserstoffen, besonders in Xylol, in der Hitze fast unlöslich ist, während reines Saccharin von diesem leicht aufgenommen wird und beim Erkalten der Lösung fast vollkommen wieder auskrystallisiert.

*Handelsnamen für Benzoësauresulfimid.* Zu Gunsten der Firma Fahlberg, List & Co. in Salbke-Westerhüsen a. E. ist derselben für dieses Product, welches diese zuerst darstellte, vom Kaiserlichen Patentamt der Name „Saccharin“ geschützt worden; nach einer Ankündigung der Firma hat dieselbe gleichzeitig die Eintragung der Namen „Saccharina, Saccharine, Saccharosinum“, sowie „Saccharosin, Saccharosina, Saccharosine, Saccharosinum“ als Waarenzeichen bewirkt.

Der Firma Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul bei Dresden hat das Kaiserliche Patentamt für Benzoësauresulfimid die Waarenzeichen „Zuckerin“ und „Saccharol“ geschützt.

Die *Synthese des Saliretins* behandelte eine Arbeit von Voswinkel<sup>1)</sup>. Derselbe erhielt bei der Hydrolyse von Salicin mit verdünnter Schwefelsäure neben Traubenzucker das Saliretin, welchem er die Formel  $C_7H_6O$  giebt, während die von anderer Seite aufgestellte Formel  $C_{14}H_{14}O_8$  der Constitution des Körpers durchaus nicht entspricht. Die synthetische Darstellung des Saliretins gelang Voswinkel sehr schön dadurch, dass er Saligenin in Toluol löste und die auf  $40^\circ$  erwärmte Lösung mit Phosphoroxychlorid behandelte. Er erhielt hierdurch einen Niederschlag, welcher nach der Reinigung ein gelblichweisses Pulver von der Formel  $C_7H_6O$  darstellte.

Den *Krystallwassergehalt von Natrium salicylicum* bestimmte Romyn<sup>2)</sup> zu  $6H_2O$ , so dass die Formel des in schönen säulenförmigen Prismen krystallisirenden Salzes  $C_6H_4OHCOONa \cdot 6H_2O$  lauten würde.

Ueber *Darstellung und Eigenschaften von Strontium salicylicum*, welches an Stelle des Natriumsalicylats in die Therapie eingeführt worden ist, veröffentlichte A. Sieker<sup>3)</sup> einige Erfahrungen. Danach stellt man das Präparat am besten durch Neutralisation von Strontiumcarbonat mit Salicylsäure dar, nur muss darauf geachtet werden, dass das Strontiumcarbonat chemisch rein, besonders frei von Baryum, ist. Man reibt 276 Th. Salicylsäure mit 3500 Th. Wasser an, erwärmt auf  $80^\circ C.$  und setzt Strontiumcarbonat bis zur Neutralisation zu (ca. 148 Th.). Die noch warme, schwach sauer reagirende Lösung wird schnell filtrirt, auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Später wäscht man die Krystalle mit kaltem Wasser und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei  $50^\circ C.$  Die so erhaltenen Krystalle zeigen einen röthlichen Schimmer, geben jedoch ein rein weisses Pulver. Sie reagiren

1) Pharm. Ztg. 1896, 65.

2) ebenda 1896, 35.

3) Pharm. Review 1896, 7.

auf Lakmus schwach sauer und enthalten 21,73 % Strontium, was der Formel  $(C_6H_4OHCOO)_2Sr \cdot H_2O$  ungefähr entsprechen würde. Strontiumsalicylat löst sich in 18 Th. Wasser von 20° C., leichter in heissem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Eine wässrige Lösung 1:20 soll nach Sieker klar und farblos oder nur schwach röthlich gefärbt sein. Wenn man 1 g des Salzes einäschert, den Rückstand in wenig überschüssiger verdünnter Essigsäure löst, mit Wasser auf 10 cc auffüllt und einige Tropfen Kaliumbichromatlösung zusetzt, soll weder eine Trübung noch ein Niederschlag zu beobachten sein (Baryum!). Durch Titration mittels  $\frac{1}{10}$  Normal-Natriumcarbonatlösung und Phenolphthalein lässt sich leicht der Salicylsäuregehalt des Präparates feststellen.

Die klinische Prüfung des *Strontium salicylicum* am Menschen ergab die überraschende Thatsache, dass das Strontiumsalicylat, zu 0,3 g gegeben, im Darne eine ausgezeichnete antiseptische Wirkung entfaltet und in dieser Richtung Salol, Naphthalin und ähnliche Mittel übertrifft. Auf Dosen von 0,6—1,0 g erfolgt bei gichtisch wie chronisch rheumatischen Leiden ausgeprägte Salicylwirkung, ohne dass Störungen im Magen eintreten. Nach grossen Dosen stellt sich Cinchonismus ein. Während acute Fälle von Rheumatismus und Gicht besser durch Ammoniumsalicylat beeinflusst werden, hält Wood das Strontiumsalicylat für das beste Mittel, um derartige chronische, mit Verdauungsstörungen verknüpfte Fälle zu bekämpfen<sup>1)</sup>.

*Darstellung von Natriumborosalicylat.* Man erhitzt in einem mit Kühler verbundenen Kolben 700,0 g Wasser, 125,0 g Borsäure, 320,0 g Natriumsalicylat. Die sirupöse Flüssigkeit wird beim Erkalten fest, man trocknet sie auf flachen Tellern und erhält so eine weisse Masse. Das Natriumborosalicylat, ein kräftiges Antisepticum, ist zu 20 % in Wasser von 40° C. löslich; desgleichen ist es in Aethyl-, Methyl-, Amylalkohol, Essigäther, Glycerin und Aceton löslich, aber unlöslich in Aether<sup>2)</sup>.

*Darstellung von Chloriden substituierter Salicylsäuren.* D.R.-P. No. 89595 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Im Gegensatz zu den bei der Salicylsäure selbst gemachten Erfahrungen wurde gefunden, dass gewisse Disubstitutionsproducte der Salicylsäure von der Formel  $C_6H_2 \cdot COOH \cdot OH \cdot x \cdot x = 1:2:3:5$  bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid glatt in die betreffenden Säurechloride übergehen, ohne dass sich die Hydroxylgruppe mit Phosphoroxychlorid bei der Reactionstemperatur umsetzt. Die Hydroxylgruppe wird offenbar durch die beiden neben ihr stehenden, in 3,5-Stellung befindlichen negativen Gruppen vor der Einwirkung von Phosphoroxychlorid geschützt. Es wurden auf diese Weise die folgenden Chloride substituierter Salicylsäuren dargestellt, die alle bei der Darstellung pharmaceutischer Präparate Verwendung finden sollen:

1) Bericht von E. Merck.  
1951; d. Pharm. Centralh. 1896, 129.

2) Supplém. Monit. de Pharm. 1895,



Dichlorsalicylsäure 1:2:3,5  
 Dibromsalicylsäure 1:2:3,5  
 Dinitrosalicylsäure 1:2:3,5  
 Chlornitrosalicylsäure 1:2:3:5,  
 Chlornitrosalicylsäure 1:2:5:3,  
 Bromnitrosalicylsäure 1:2:3:5,  
 Bromnitrosalicylsäure 1:2:5:3.

*Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureestern* von Paul Schultze in Berlin. D. R.-P. No. 85 565. Die Salicylmetaphosphorsäure lässt sich mit Vorthail an Stelle von Salicylsäure und einem Phosphorchlorid zur Darstellung von Estern (Salolen) verwenden. Man erhitzt zu diesem Zwecke die Lösungen bezw. Gemische auf 140—150°, z. B. 80 kg Salicylmetaphosphorsäure mit 12 kg Methylalkohol, oder 17 kg Aethylalkohol, oder 39 kg Benzylalkohol, oder 35 kg Phenol oder 53 kg Naphtol. Die Operation wird in einem Luft- oder Oelbade vorgenommen und mittels eines Rührwerkes so lange geführt, bis die Lösung der Salicylmetaphosphorsäure erfolgt ist.

*Ueber nachgeahmtes Salol* berichtete Hofelmann<sup>1)</sup>. Das in der Schweiz nachgeahmte Salol der Fabrik B. in B. befand sich in blauen Papierbeuteln zu 500 g mit der Etiketle „Salicylate de Phenyle“; die Firma des Herstellers war auf der Packung nicht angegeben. Gedachtes Product unterscheidet sich in auffälliger Weise von dem Originalproduct der chemischen Fabrik von Heyden-Radebeul.

1. Salol-Heyden hat einen mild aromatischen Geruch, Salol B. in B. zeigt beim Oeffnen der Packung einen widerlich ranzigen Geruch, der die Einnahme eines solchen Productes sehr erschweren muss.
2. Salol-Heyden bildet ein rein weisses, deutlich krystallinisches Pulver, Salol B. in B. ein stark gelblich-weisses, mehr mehliges Pulver.
3. Der Schmelzpunct von Salol-Heyden liegt bei 41,8—42,8°, der des nachgeahmten Productes bei 41—42°.
4. 60 g Salol-Heyden, im Bechergläschen geschmolzen, lieferten bei 42,4° eine reine farblose Flüssigkeit. Beim freiwilligen Abkühlen erstarrt das geschmolzene Product und die Temperatur steigt dabei wieder auf 41,4°. Also ist 41,4° der Erstarrungspunct. Das erstarrte Product ist rein weiss.

Salol B. in B. ergab, in gleicher Weise behandelt, bei 41,5° eine gelbgefärbte, Schmutztheilchen enthaltende Flüssigkeit, deren Erstarrungspunct zu 40,6° ermittelt wurde, also 0,8° tiefer als der des reinen Salols. Das erstarrte Product ist gelb gefärbt.

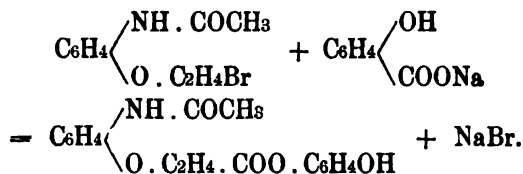
5. Uebergiesst man 3 cg Salol-Heyden mit 1 cc conc. Schwefelsäure, so löst sich dasselbe mit ganz schwach gelblicher

1) Apoth. Ztg. 1896, 462.



Untersuchung auf die physiologische Wirkung des Körpers hat vorläufig keine bemerkenswerthen Resultate ergeben. Das Salhypnon hemmt zwar das Bakterienwachsthum, doch nicht in dem Maasse wie Salacetol und andere Arzneimittel.

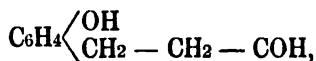
*Darstellung von Oxyphenacetinsalicylat.* D. R.-P. No. 88 950 von Farbwerke Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Chlor- und Bromphenacetin wird mit Natriumsalicylat oder dessen Ersatzmitteln erhitzt:



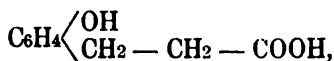
Das Oxyphenacetinsalicylat krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 132 bis 134°. Es soll zu medicinischen Zwecken dienen. Bei ihm treten die störenden Eigenschaften der Komponenten nicht hervor.

*Verfahren zur Darstellung von Brenzcatechinmonoacetsäure* von W. Majert in Falkenberg bei Grünau. D. R.-P. No. 87668. Die Brenzcatechinmonoacetsäure wird in der Weise dargestellt, dass man ein Salz eines Säureesters des Brenzcatechins, z. B. das Monobenzolsulfobrenzcatechinnatrium, mit chloressigsaurem Natron behandelt und dann aus dem erhaltenen Product die Benzolsulfosäure durch Erhitzen mit Alkalilösung abspaltet. An Stelle des Benzolsulfonesters des Brenzcatechins kann man auch die Aether vom Typus der Monoacet- oder Monobenzoyl ester des Brenzcatechins verwenden und an Stelle der Chloressigsäure Alkoholäther.

*Beiträge zum Studium des Melilotols* lieferte Fr. Wischo<sup>1)</sup>. Das Melilotol zuerst von Phipson als öliges, nicht krystallisirbares Product von angenehmem Geruch aus *Melilotus vulgaris* dargestellt, erwies sich bei näherer Prüfung als ein Gemenge verschiedener Körper, aus dem zunächst ein Melilotolaldehyd



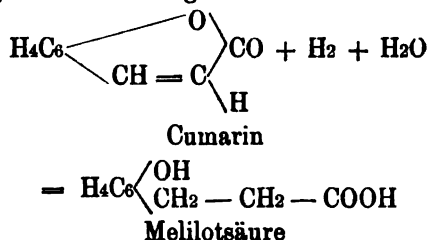
ferner die Melilotsäure



isoliert werden konnte. Die Annahme Phipsons, dass im Steinklee zuerst Cumarin auftrete, hält Verf. für gerechtfertigt, da junge, im Aufblühen begriffene Pflanzen im Verhältniss wenig freie Säure, hingegen viel mehr melilotsaures Cumarin und auch reines Cumarin enthalten, als die vollständig aufgeblühten. Die Melilotsäure ist bekanntlich auch nur aus dem Cumarin durch Behandeln mit Natriumamalgam erhältlich, indem im Cumarin durch den Wasserstoff in statu nascendi die doppelte Bindung gelöst und unter

1) Pharm. Post XXIX, 1896, No. 29.

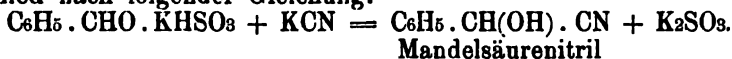
**Aufnahme von Wasser die Hydrocumarsäure (Melilotsäure) gebildet wird, nach folgender Gleichung:**



Es ist nicht ausgeschlossen, dass in der Pflanze ganz derselbe Vorgang stattfindet.

Aus den *Ethern der Zimmtsäure* lässt sich nach den Farbfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld (D. R.-P. 87931), durch Erhitzen mit Schwefel ein in gelblichen Tafeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 117° krystallisirender Körper  $C_6H_6S_2O$  gewinnen, der an Stelle der bekannten schwefelhaltigen Präparate in der Medicin Verwendung finden soll. Die Darstellung und Untersuchung dieses Körpers dürfte aber mehr wissenschaftliches als practisches Interesse haben.

Eine neue Methode zur Darstellung der Mandelsäure hat C. Pape <sup>1)</sup> ausgearbeitet. Nachdem der Autor gefunden hatte, dass die Addition der Blausäure zum Benzaldehyd nach dem Spiegelschen Verfahren immerhin nicht ohne Schwierigkeiten sich vollzieht, versetzte er an Stelle des Benzaldehyds dessen Alkalibisulfitverbindung in wässriger Lösung mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Cyankalium, aus welcher Mischung sofort Benzaldehyd-Cyanhydrin, das Nitril der Mandelsäure, als gelbes Oel sich abschied nach folgender Gleichung:



Die Umsetzung erfolgt in wenigen Minuten in fast quantitativen Verhältnissen. Zur Ueberführung des Nitrils in Mandelsäure verseift man ein Volumen des ersteren mit drei Volumen concentrirter Salzsäure, isolirt und reinigt die Säure auf bekannte Weise. Das besprochene Verfahren ist der chemischen Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack in Gernsheim a. Rh. patentirt.

Nach O. Linde<sup>2)</sup> ist die angegebene Methode im Princip nicht neu, sondern bereits im Jahre 1873 von O. Müller<sup>3)</sup> beschrieben worden.

*Wismuthjodgallat* hat R. Frizzi<sup>4)</sup> hergestellt, indem er 30,4 g Magist. Bismuti in 100 g Salpetersäure unter Zusatz von 500 cc heissem destilliertem Wasser auflöste und in diese Lösung eine klare Lösung von 16,6 g Jodkalium und 18,8 g Gallussäure in 300 cc destilliertem Wasser einrührte. Der entstandene Niederschlag wurde

1) Chem. Ztg. 1896, 90.

2) Pharm. Centralh. 1896, 631.

3) Arch. d. Pharm. Bd. 202, 385-388.

4) Pharm. Ztg. 1896, 195.

getrocknet, nachdem er mit gallussäurehaltigem kalten Wasser gewaschen worden war. Das entstandene Salz ist ein feines Pulver von graugrüner Farbe, geruchlos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Säuren und Alkalien mit braunrother Farbe. Vor Feuchtigkeit ist es zu schützen. Das Präparat soll als Antisepticum an Stelle von Jodoform Anwendung finden, ist also wohl als Concurrent für Aiol (basisches Wismuthoxyjodidgallat) und Dermatol (basisches Wismuthgallat) zu betrachten.

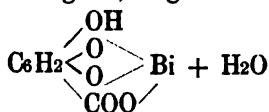
Zur Darstellung von *Wismuthsubgallat* gab P. F. A. Sieker<sup>1)</sup> folgende Vorschrift: 466 Theile pulverisirten normalen Wismuthnitrates  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden mit einer 40° warmen Lösung von 188 Theilen Gallussäure in 4000 Theilen Wasser behandelt. Das erhaltene Subgallat  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$  besitzt eine schöne gelbe Färbung und ist zum Unterschiede von Wismuthsubtannat leicht löslich in Natronlauge.

Sieker<sup>2)</sup> hat auf verschiedene Weise versucht, ein haltbares und gleichmässiges *Wismuthtannat* herzustellen. Er probirte es zuerst durch Einwirkung von Tannin auf Bismut. subnitric. bei Gegenwart von Wasser und erhielt dabei Producte mit einem Gehalt an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  von 46,32–54,2 %. Dabei zeigten die Mutterlaugen meist noch grosse Mengen ungebundenen Tannins, so dass diese Methode verworfen werden musste. Nach Dieterich's Manual soll man annähernd gleiche Moleküle frisch gefälltes Wismuthhydroxyd und Tannin in wässriger Lösung bei 90° C. zur Trockne eindampfen. Das so erhaltene Tannat enthielt 40 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und freies Tannin. Wäscht man letzteres durch Wasser aus, so zeigt der Rückstand dann einen Gehalt von 56 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , was mit den bisher aufgestellten Formeln für das Wismuthtannat ( $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9\text{Bi} \cdot (\text{OH})_2 = 41,5$  % und  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_9\text{Bi} = 44,17$  %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) nicht übereinstimmt. Durch Behandlung von neutralem Wismuthnitrat mit Tannin erreicht man bessere Resultate. Die Analysen von 6 auf diese Weise hergestellten Tannaten ergaben einen Gehalt an  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  von 40,3–41,8, was den Formeln  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_9\text{Bi}_2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9\text{Bi}(\text{OH})_2$  entsprechen würde, deren jede 41,5 %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  enthält. Sieker verfuhr auf folgende Weise: 233 Th. neutralen Wismuthnitrats wurden in einem Porcellanmörser zerrieben und unter stetem Umrühren eine Lösung von 170 Th. Tannin in 1000 Th. Wasser zugefügt. Dann wurden nochmals 1000 Th. Wasser zugesetzt und das Ganze einige Stunden der Ruhe überlassen. Der entstandene Niederschlag wurde durch Dekanthation so lange mit Wasser ausgewaschen, bis keine saure Reaction mehr zu erkennen war, dann auf ein Filter gebracht und zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 60° schnell getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein dem Dermatol im Aussehen sehr ähnliches, weiches, hellgelbes Pulver, welches sich aber weniger leicht in 50 %iger Natronlauge löst als Dermatol. Die Constitutionsformel für das Bismutum

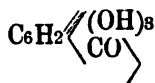
1) Chem. Ztg. Rep. 1896, 29, 144.

2) Pharm. Review 1896, 4.

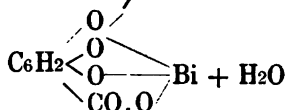
subtannicum würde, wenn die von Causse<sup>1)</sup> für Bism. subgallic. angegebene Formel richtig ist, folgende sein:



Bismut. subgallat



Bismut. subtannat



Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in *Hydrargyrum tannicum oxydulatum* theilte C. Glücksmann<sup>2)</sup> ein Verfahren mit, welches in der Lösung des Mercurotannats, Fällung des Quecksilbers als Mercurchlorid und Bestimmung dieses mit Hülfe der jodometrischen Methode besteht. Zur Ausführung löst man ca. 1 g Mercurotannat in etwa 10 g Königswasser im Wasserbade in einem schiefgestellten, langhalsigen Kolben. Man verdünnt darauf mit etwa 50 cc Wasser und filtrirt in ein etwa 150—200 cc fassendes Becherglas ab, wobei man mit weiteren 50 cc auswäscht. War der Königswasser-Aufschluss vollkommen klar, so ist selbstredend ein Filtriren unnöthig; man entleert dann quantitativ die Quecksilberlösung unter Nachspülung in das Becherglas. Dasselbst wird die Mercurichloridlösung mit ca. 50 cc klarer Baryumhypophosphitlösung (1:10) und etwa 5 cc conc. HCl vermischt und kräftig umgeschüttelt. Nach ca. 3—4 Minuten wird das abgeschiedene Mercurchlorid quantitativ auf einem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Abwaschwasser auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird. Man spült das Mercurchlorid nun in ein Becherglas und löst es in 50 cc  $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung und einigen Stückchen Jodkalium, fügt von einer  $\frac{1}{10}$ -N.-Natriumhyposulfitlösung (n) so viel hinzu, bis die gelbe Farbe verschwindet und titirt auf Zusatz von Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung (cc = j) eben auf Blau aus. Nachstehende Formel vereinfacht die Berechnung des Procentgehaltes an Quecksilber (p):

$$p = \frac{100 - 2(n - j)}{g}$$

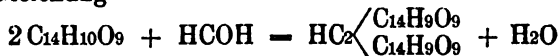
Verf. hat nach dieser Methode zwei Handelspräparate untersucht und das eine 52,8, das andere 46 %ig gefunden, was eine auffallende Verschiedenheit in der Zusammensetzung besagt. Einen Durchschnittsprocentgehalt von 50 hält Verf. für wünschenswerth.

1) Pharm. Ztg. 1893, No. 78.

2) Zeitschr. allg. österr. Apoth.-Vereins 1896, No. 3.

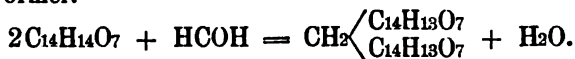
*Tannoforme.* Eingehende Mittheilungen über diese neue Körperklasse brachte E. Merck<sup>1)</sup>. Wie M. gefunden hat, kann man den möglichst gereinigten Pflanzenauszügen mit Leichtigkeit ihren Gerbstoff durch Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure entziehen. Für diese Klasse von Condensationsproducten schlägt M. die Bezeichnung Tannoforme vor; die weitere Nomenclatur erfolgt in der Weise, dass man diesem Collectivbegriff den Namen der Pflanze voranstellt, welche den Gerbstoff geliefert hat.

1. Das Condensationsproduct aus Gallusgerbsäure und Formaldehyd, kurzweg Tannoform. 5 kg Tannin werden in etwa 15 kg heissem Wasser gelöst, 3 kg 30 %iges Formaldehyd zugegeben und alsdann so lange concentrirte Salzsäure (12—15 kg) zugefügt, als noch ein Niederschlag entsteht; letzterer wird nach dem Waschen mit Wasser bei mässiger Temperatur getrocknet. Das Tannoform bildet ein leichtes, weissröthliches Pulver, das sich bei etwa 330° C. zersetzt, von Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, garricht, von verdünntem Ammoniak bezw. Soda- oder Natronlauge mit gelber bezw. braunrother Farbe aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden wird. Erwärmt von Tannoform (etwa 0,01 g) mit concentrirter Schwefelsäure (etwa 2 cc), so löst sich dasselbe mit brauner Farbe, welche bei weiterem Erhitzen in Grün und dann in Blau übergeht. Die grüne oder blaue Schwefelsäurelösung giebt mit Alkohol eine prachtvoll blaue Färbung, die nach einiger Zeit ins Weinrothe umschlägt, mit verdünnter Natronlauge dagegen eine grasgrüne Färbung. Das bei 102—105° C. getrocknete Tannoform besitzt die Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}O_{18}$  und ist demnach als ein Methylenditannin aufzufassen, welches sich der Gleichung



entsprechend gebildet hat.

2. Das Condensationsproduct aus Eichenrindengerbsäure und Formaldehyd, Eichentannoform, ist ein rothgelbes Pulver, welches sich beim Erhitzen auf 275° C., ohne ein Aufschäumen erkennen zu lassen, schwärzt; es wird von Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln, von Ammoniak, Soda- und Natronlauge nicht gelöst. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt unter theilweiser Verkohlungsbraunfärbung ein, die sich beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Alkohol bezw. in verdünnte Natronlauge nicht ändert. Für die Zusammensetzung des Eichentannoforms, welches sich beim Trocknen bis 105° C. dunkelrothbraun färbt, ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass die Condensation nach dem Typus des Tannoforms verläuft, die folgende Formel:



1) E. Merck, Bericht f. 1895.

3. Das Condensationsproduct aus Quebrachogerbsäure und Formaldehyd, das Quebrachotannoform, ist ein rothbraunes Pulver, welches in seinen physikalischen Eigenschaften vollständig dem Eichentannoform gleicht.

4. Ebenso das Condensationsproduct aus Ratanhiagerbsäure und Formaldehyd, das Ratanhiatannoform.

5. Dagegen gleicht das Myrobalanentannoform, das Condensationsproduct aus Myrobalanengerbsäure und Formaldehyd, dem eigentlichen Tannoform.

*Chinoform* nennt de Vrij <sup>1)</sup> einen Niederschlag, der entsteht, wenn man einen mit Formaldehyd (Formalin) bereiteten Auszug von Chinarinde mit starker Salzsäure fällt.

*Darstellung von Condensationsproducten aus Gerbsäuren und Formaldehyd.* Zus.-Pat. No. 88082 von E. Merck in Darmstadt. An Stelle des ursprünglich zur Condensation mit Formaldehyd verwendeten Tannins kann man auch andere Gerbstoffe anwenden, um Producte zu erhalten, welchen ebenfalls die früher geschilderten therapeutischen Eigenschaften zukommen. Unter Umständen besitzen die so gewonnenen Verbindungen noch besonders werthvolle Eigenschaften, z. B. bei Verwendung von Gerbsäuren, denen schon an und für sich specifische Wirkungen zukommen. Es kommen dabei besonders die Gerbstoffe der Myrobalanen, des Quebrachoholzes, der Ratanhia, Eichenrinde, Fichtenrinde, Wallnuss und des Catechus in Frage. Zur Darstellung der entsprechenden Formaldehydverbindung werden die wässrigen Lösungen der betreffenden Gerbstoffe mit Formaldehydlösung in geringem Ueberschuss versetzt und entsprechende Mengen von Salzsäure oder eines anderen Condensationsmittels hinzugefügt. Der entstandene Niederschlag wird in der Filterpresse gut ausgewaschen, abgepresst und bei mässiger Temperatur getrocknet. An Stelle der Lösungen der isolirten Gerbsäuren können auch die gereinigten Extracte der entsprechenden gerbstoffhaltigen Materialien verarbeitet werden.

*Beiträge zur Klassifikation der Gerbstoffe und Mittheilungen über die Bildung von Blausäure aus ungesättigten organischen Verbindungen bei Gegenwart von salpetriger Säure in der Kälte; von Dr. Kunz-Krause-Lausanne <sup>2)</sup>.*

*Zur Phlobaphenbildung.* Die Phlobaphene sind dunkelgefärbte Oxydationsproducte der Gerbstoffe, welche sich erst nach dem Ablösen der Rinde bilden. So ist frisch abgeschälte Rinde von Cinchona succirubra farblos, röthet sich aber in wenigen Minuten. Die Phlobaphenbildung lässt sich auf die Thätigkeit eines Enzyms zurückführen, wie Untersuchungen von Lindet <sup>3)</sup> am Apfelgerbstoff ergaben. Das Enzym wirkt sozusagen als Sauerstoffüberträger. Auf diese Weise lässt sich auch der Unterschied zwischen

1) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 1896, No. 44.

649 und 669.

2) Pharm. Ztg. 1896, 3) Rép. de Pharm. 1895, 101; durch Pharm. Centralh.

1896, 865.



grünem und schwarzem Thee erklären, die beide von der gleichen Pflanze stammen. Werden nämlich die Blätter nach dem Welken und Rollen in den Fermentirkasten gebracht, so werden sie durch Umwandlung der Gerbstoffe in Phlobaphene rothbraun, und das fertige Product ist braunschwarz: schwarzer Thee. Werden die Blätter unmittelbar geröstet, so wird das Enzym coagulirt und die Phlobaphenbildung bleibt beim nachherigen Fermentiren aus: grüner Thee.

Stellt man nach Lindet frische Aepfelschnitte unter eine Glasglocke unter Quecksilber, so werden dieselben rasch braunroth, wobei Sauerstoff gebunden und Kohlensäure frei wird. Die Oxydation wird nicht durch Bacterien hervorgerufen. Salicylsäure und Chloroform verlangsamten den Process; Quecksilbersalze und Siedehitze heben ihn auf. Gekochter Apfelsaft bildet kein Phlobaphen mehr; giebt man aber dazu den Niederschlag, den man mittels Alkohol aus frischem Apfelsaft erhält, so tritt wieder Phlobaphenbildung ein.

*Ueber Tannoxylsäure.* Gelegentlich einer näheren Prüfung einiger Metallverbindungen des Tannins konnte E. Harnack <sup>1)</sup> beobachten, wie der gelbe Niederschlag, entstanden beim Vermischen von Gerbsäure- und Bleizuckerlösung, sich nach dem Zufügen von überschüssiger Kalilauge schön rosa färbte und dass diese Färbung bei nachfolgendem Schütteln der Flüssigkeit an der Luft in Dunkelroth überging; Reductionsmittel ( $\text{SO}_2$ ) verwandelten das Roth in ein schmutziges Blau und zerstörten schliesslich den Farbstoff, dagegen führten Oxydationsmittel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) die rothe Farbe in Braun über. Angaben scheinen über diese Farbreaction in neueren Werken zu fehlen, und vermuthet Harnack, dass sie zuerst 1848 von Buchner beobachtet wurde. Letzterer wusch den rothen Niederschlag mit Essigsäure aus und analysirte den Filterrückstand, welcher aus Bleioxyd und einer neuen Säure, die er Tannoxylsäure nannte, bestand. Diese Säure unterwarf später Gerhardt (1859) ebenfalls mehrmals der Analyse und ermittelte dabei die „alte“ Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_{12}$  (jetzt  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6$ ).

Nach Harnack bildet sich die Tannoxylsäure aus der Gallussäure, und nur mittelbar aus dem Tannin; deshalb und weil die freie Tannoxylsäure gleich ihrem Bleisalze roth gefärbt ist, wünscht Harnack die Bezeichnung Erythrogallussäure eingeführt zu sehen. Diese Säure geht in Lösung, wenn man tannoxylsaures Blei vorsichtig mit Schwefelsäure und Alkohol zerlegt; rother, nicht krystallisirender Sirup oder braunrothe trockene Masse; das Bleisalz ist ziegelroth, feucht fast carminroth, in kochender concentrirter Essigsäure sehr wenig löslich, aus welcher Lösung Ammoniak röthliche Flocken fällt. In kalter Essigsäure löst sich tannoxylsaures Blei im Gegensatz zu Bleitannat und Bleigallat nicht auf, in Kalilauge sind Bleitannoxylat und Bleigallat löslich, Bleitannat bleibt ungelöst. Die Tannoxylsäure ist ein Oxydationsproduct der

1) Archiv d. Pharmacie 1896, 537.

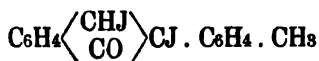
Gallussäure ( $C_7H_6O_6$ ), sie steht in naher Beziehung zu dem bekannten Oxychinon „Tannomelansäure“, welche aus der Tannoxylsäure durch längere Einwirkung von Alkalien (unter Kohlensäure-Abspaltung) gebildet wird, und deshalb glaubt Harnack, dass es sich bei der Oxydation von Gallussäure in Alkali zunächst um Chinonbildung handelt und dass der entstandene rothgefärbte Körper zur Gruppe der Chinhydrone gehört. Harnack weist noch darauf hin, dass die Oxydationsproducte des Tannins sehr giftig sein können.

M. Otto und A. Verley<sup>1)</sup> wollen zur *Darstellung von Vanillin* Isoeugenol mit Ozon behandeln, bis die Gruppe  $C_6H_5$  in die Aldehydgruppe umgewandelt ist, oder Isoeugenolnatrium der Elektrolyse unterwerfen und das Product mit Säuren behandeln. Es ist kaum anzunehmen, dass auch nur eins dieser beiden Verfahren technisch in Frage kommen wird.

Um *Vanillin in Harzen* nachzuweisen, zieht K. Dieterich<sup>2)</sup> 100 g derselben im Dampfbade zwei Mal mit je 200 cc 12,5 %iger Salzsäure aus, welche das Vanillin, nicht aber das Harz löst, filtrirt heiss über Kohle und prüft nun mittels Pyrogallol (Rothfärbung).

## 2. Verbindungen mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

Die *Einwirkung von Jodoform auf  $\beta$ -Naphthol im Sonnenlicht* studirte M. C. Schuyten<sup>3)</sup>. Werden die ätherischen Lösungen von 1 Mol. Jodoform und 5 Mol.  $\beta$ -Naphthol zusammengebracht und in verschlossenem Gefässe dem Lichte ausgesetzt, so wird das Gemisch allmählich roth, dann schwarz und scheidet zuletzt broncefarbige Krystalle ab, die ausser in Chloroform in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich sind, bei 250–251° schmelzen und einen schönen Glanz besitzen. Die Analyse ergab 39,91 % C, 2,74 % H, 53,21 % J. Schuyten legt dem neuen Körper die Formel



bei. Das Product ist sehr reactionsfähig und gibt seine Jodatome mit Leichtigkeit ab.

Zur Prüfung des neuerdings an Stelle des  $\beta$ -Naphthols viel verwendeten *Benzonaphthols* (Benzoësäure- $\beta$ -Naphtholester) giebt A. Christomanos<sup>4)</sup> folgende Reactionen an. Benzonaphthol löst sich mit gelber Farbe in der etwa dreifachen Menge conc. Schwefelsäure. Erhitzen beschleunigt die Auflösung und bringt erst eine Verdunkelung, dann bei etwa 200° eine dunkle, schmutzig violettrothe Färbung hervor, wobei die Lösung im reflectirten Licht grün fluorescirt. Die Fluorescenz bleibt auch beim Ver-

1) Chem. Ztg. 1896, 94 u. 116.

2) Pharm. Centrallh. 1896, 423.

3) Chem. Ztg. 1895, 2164.  
Centrallh. 1896, 562.

4) Chem. Ztg. 1896, 583; durch Pharm.

dünnen mit Wasser erhalten, dabei tritt jedoch beim Erkalten Ausscheidung krystallinischer Schüppchen ein, die sich beim Erwärmen wieder lösen. Die durch Erhitzen erhaltene Schwefelsäure Lösung zeigt nach Verdünnen mit viel Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak sehr lebhaft hellblaugrüne Fluorescenz, welche, da sie sonst bei keinem Phenolester eintritt, für Benzonaphthol sehr charakteristisch ist. Wird Benzonaphthol mit concentrirter Natronlauge gekocht, wobei mehr oder weniger trübe Lösung eintritt, sodann mit viel Wasser verdünnt und mit conc. Salzsäure stark übersättigt, so tritt nach einiger Zeit Rosafärbung der Flüssigkeit ein. Durch Zusatz einiger Tropfen conc. Salpetersäure wird der Eintritt der Färbung beschleunigt und dieselbe in schwach kirschroth verändert. Ebenso färben sich ungelöst gebliebene Partikel des Benzonaphthols.

*Verfahren zur Darstellung von Naphtoresorcin* von Farnefabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. D. R.-P. No. 87429. Die Darstellung des Naphtoresorcins geschieht in der Weise, dass man die  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphtol- $\alpha$ -Sulfosäure oder die daraus beim Erhitzen mit Wasser auf 180–210° zunächst entstehende Dioxynaphtalinsulfosäure oder die Salze dieser Säuren mit wasserhaltigen Mineralsäuren auf höhere Temperaturen erhitzt. Unter Elimination der Sulfogruppen und Ersatz der Amido- durch die Hydroxylgruppe entsteht dann das Naphtoresorcin. Dasselbe ist sehr leicht löslich auch in Wasser. Es krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen, anscheinend sechsseitigen Blättchen oder Tafeln, die sich rosettenförmig schichten und bei 124° schmelzen. Das Naphtoresorcin soll in der Farbentechnik und zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

### III. Chinolinbasen.

*Eine Verbesserung des Skraup'schen Verfahrens zur Darstellung von Chinolinderivaten* beschrieb Chr. A. Knüppel <sup>1)</sup>.

*Verfahren zur Darstellung von i-Chinolinderivaten* von Paul Fritsch in Marburg i. H. (D. R.-P. No. 86561). In gleicher Weise wie die Verbindungen des Amidoacetats mit m-Aethoxy- und m-Methoxybenzaldehyd liefern auch die Verbindungen des Amidoacetals mit Piperonal und m-Oxybenzaldehyd (das Piperonal- bzw. m-Oxybenzaldehydamidoacetal) unter der condensirenden Einwirkung der Schwefelsäure Isochinolinderivate. Mit o- und p-Oxybenzaldehyd und mit Derivaten derselben gelingt die Umwandlung in Isochinolinderivate dagegen nicht. Das aus Piperonal erhaltliche Isochinolinderivat bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Die Lösungen der Salze fluoresciren. Das aus m-Oxybenzaldehyd erhaltliche Oxyisochinolin krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 226–227°. Diese neuen Körper sollen für pharmaceutische Zwecke Verwendung finden.

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, 708; Pharm. Centralh. 1896, 284.

Auf ein neues Antisepticum, *Chinosol*, machte Kossmann<sup>1)</sup> aufmerksam. Die das Präparat darstellende Fabrik bezeichnet den Körper als eine „neutrale Verbindung des Oxychinolins“, das sich bei der Anwendung aus dieser Verbindung abgespalten und in statu nascendi eine grosse antiseptische Wirkung entfalten soll.

*Darstellung eines festen wasserlöslichen Antisepticum und Desinfectionsmittels.* (D. R.-P. No. 88520 von Franz Fritzsche & Co. in Hamburg). o-Oxychinolin (2 Molekulargewichtstheile) wird in alkoholischer Lösung so lange (ca. 10—12 Stunden) mit Kalium- oder Natriumpyrosulfat (1 Molekulargewichtstheil) gekocht, bis die chemische Umsetzung vollendet, d. h. die Masse frei von Oxychinolin und Pyrosulfat ist. Das so gewonnene Product wird in der Kälte vom Alkohol befreit, getrocknet, gepulvert und gepresst. Es löst sich in jedem Verhältniss in Wasser fast augenblicklich auf; die wässrige Lösung hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, Phenole (z. B. Kresol und Resorcin) zu lösen und in beliebigen Verdünnungen klar gelöst zu erhalten. Es lässt sich im Gegensatz zu einem schon früher aus Oxychinolin und Schwefelsäure erhaltenen Producte leicht zu Pulver und Pastillen verarbeiten, ist geruchfrei, reizlos, ungiftig und besitzt eine bedeutende bacterienvernichtende Kraft. Die Constitution der neuen Verbindung ist noch unbekannt.

Ueber die *Einwirkung von Antipyrin auf Körper mit drei Phenylhydroxylen* haben G. Patein<sup>2)</sup> und E. Dufau<sup>3)</sup> eine Arbeit veröffentlicht. Sie beschrieben darin die folgenden neuen Körper: Pyrogallolmonoantipyrin  $C_6H_3(OH)_3C_{11}H_{12}N_2O$ , wird aus Aether und Chloroform in grossen Krystallen erhalten, schmilzt bei 77—78°, ist sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer dagegen in Aether löslich. — Phloroglucinmonoantipyrin wird in farblosen Krystallen aus Wasser und Alkohol erhalten, schmilzt bei 182—184°, ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, wenig dagegen in Wasser und Aether. Mit Gallussäure haben die Verf. nur eine Lösung, keine bestimmte Verbindung erhalten können.

*Die Einwirkung von Antipyrin auf Kalomel* untersuchte H. Werner<sup>3)</sup>. Bekanntlich reagiren Antipyrin und Kalomel auf einander und wurde bereits gewarnt, dieselben zusammen in den menschlichen Magen gelangen zu lassen. Die Thatsache der Incompatibilität beider Substanzen veranlasste Verf., die vorgehende Reaction näher zu studiren, das löslich gemachte Quecksilber zu bestimmen und dessen Quantität mit den festgesetzten Maximaldosen zu vergleichen. Das Ergebniss zeigte, dass ein Gemisch von Kalomel mit Antipyrin das Leben des Patienten in grosse Gefahr bringen kann. Verreibt man Antipyrin und Kalomel miteinander und setzt destillirtes Wasser hinzu, so bemerkt man,

1) Centralbl. f. Gyn. 1895, No. 52.

2) Bull. Soc. chim. 15. 1048; d. Pharm. Ztg. 1896, No. 90.

3) Pharm. Ztg. 1896, 395.

dass der Bodensatz von Kalomel sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich bald, beim Erhitzen im Probirrohr aber sofort grau färbt. Filtrirt man die Flüssigkeit ab, so lässt sich in derselben mit Silberlösung Chlor, mit Schwefelwasserstoff oder, nach dem Ansäuern, mit einem blanken Kupferdraht Quecksilber nachweisen. Ein Eisenspatel wird von der Flüssigkeit, wie von Sublimatlösung, deutlich befleckt. Die Reaction dürfte in folgender Gleichung oder einer ähnlichen Ausdruck finden und durch die, wenn auch schwachen, basischen Eigenschaften des Antipyrins bedingt sein:  $6 \text{ HgCl} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ Antipyrin} = 2 \text{ Hg} + \text{Hg}_2\text{O} + 2 \text{ HgCl}_2 + 2 \text{ Antipyrinchlorhydrat}$ . Um nun das entstehende Sublimat quantitativ zu bestimmen, wurde folgender Versuch gemacht. Je 1 g Kalomel und Antipyrin wurden verrieben, mit Wasser versetzt und das Gemisch, damit die Reaction gleich wie im Magen verlaufen möge, 3 Stunden auf 35–40° C. erhitzt. Dabei wurde aber nicht angesäuert. Sodann wurde die Lösung von dem Bodensatze durch Filtration getrennt und auf 100 cc gebracht:

50 cc davon ergaben genau 0,010 HgS — 0,0116 HgCl<sub>2</sub>. Die 100 cc enthielten also 0,0232 Sublimat. Vergleicht man die erhaltene Zahl mit den Biedert'schen Maximaldosen für Kinder, so findet man, wenn man annimmt, dass die Reaction stets gleich verläuft, folgende Zahlen:

Alter des Patienten	Verabreichte Dosen Kalomel mit Antipyrin	Gebildetes Quecksilberchlorid	Maximaldosis nach Biedert berechnet
2 Jahre . .	0,20	0,00468	0,0020
4 „ . .	0,30	0,00696	0,0040
8 „ . .	0,40	0,00928	0,0080
20 „ . .	1,00	0,0232	0,0200

Man sieht, dass nicht nur die Biedert'schen Dosen für Kinder bedeutend überschritten sind, sondern auch die von dem Arzneibuche normirte Maximaldosis für Erwachsene, wenn 1 g Kalomel genommen wurde. Diese Zahlen reden. Verf. betont, dass bei seinem Versuche die Flüssigkeit absichtlich nicht angesäuert wurde, sich aber jedenfalls im sauren Mageninhalt noch mehr Sublimat bilden muss, wenn man die jetzige Theorie der Kalomelwirkung, die auf gebildetes Sublimat zurückzuführen wäre, gelten lässt.

Auch Thoms<sup>1)</sup> studirte die Frage der *Einwirkung von Antipyrin auf Kalomel* und fand, dass das Antipyrin bei Gegenwart von Wasser eine Zersetzung des Kalomels bewirkt, wobei sich HgCl<sub>2</sub> bildet, doch ist zu beachten, dass die Einwirkung beider

1) Pharm. Ztg.

Substanzen auf einander bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit vor sich geht. Bei höherer Temperatur (35–40°) erleidet Kalomel auch ohne die Gegenwart von Antipyrin oder anderen Körpern lediglich durch die Einwirkung des Wassers eine theilweise Zersetzung.

Mit dem Namen *Formopyrin* bezeichnet Marcourt<sup>1)</sup> eine Verbindung von Antipyrin mit Formaldehyd. Zur Darstellung des Körpers genügt es, eine 40%ige Formaldehydlösung mit einer aequimolekularen Lösung von Antipyrin zu mischen. Nach 8–10 Tagen bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, den man nach dem Absetzenlassen auf einer porösen Platte trocknet und durch Umkrystallisiren in Alkohol reinigt. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel des Formaldehyds plus der des Antipyrins. Der Körper schmilzt bei 142°; bei höherer Temperatur spaltet er sich unter Bildung von Pyrrol. Er ist unlöslich in kaltem Wasser und Aether, löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigsäure. Mit Säuren giebt er beständige Verbindungen.

*Formopyrin* (Marcourt) ist nach Friedrich Stolz<sup>2)</sup> nichts anderes als das schon zweimal entdeckte Methyldiantipyrin, das mit einem Mol. Wasser krystallisirt. Die Irrthümer, welche sich bei Marcourts Bestimmungen des Schmelzpunktes und des Molekulargewichtes einschlichen, erklären sich aus dem Umstande, dass das Methyldiantipyrin mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, was Marcourt von seinem Körper nicht annahm. Zugleich mit Stolz hat auch Professor Pellizzari in Genua (wie er in einem Briefe an Stolz mittheilt) die Identität der beiden fraglichen Substanzen erkannt.

#### IV. Aetherische Oele und Riechstoffe.

Schimmel u. Co.<sup>3)</sup> haben Untersuchungen über die *Eigenschaften ätherischer Oele aus Pflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien angestellt*.

Als einfachstes, im Wesentlichen aus nur zwei Bestandtheilen zusammengesetztes Oel, wählten sie, da sich Coriander-Oel als ungeeignet erwiesen hat, Kümmel-Oel zu diesen Studien. Die zur Untersuchung gelangenden Destillate waren aus auf den Versuchsfeldern in Miltitz gebautem, holländischen Kümmel erhalten worden und zwar: No. 1 aus lang abgeschnittenen, blühenden und bereits Samen tragenden, nicht getrockneten Pflanzen. No. 2 aus Pflanzen desselben Schnittes, jedoch nach Entfernung der Blüthen und Samen tragenden Dolden, also reines Kraut-Oel. No. 3 aus Pflanzen in vorgerückterem Entwicklungsstadium, abgeblüht, die Samen aber noch nicht völlig gereift. Die physikalischen Constanten der drei Oele waren folgende:

1) Rép. d. Pharm. 1896, No. 5.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, No. 12.

3) Ber. 1896, Okt. 47.

	$d_{15}^{\circ}$	$n_D^{17^{\circ}}$	Drehung
No. 1	0,882	1,48906	+ 65° 12'
No. 2	etwa 0,88	1,5088	+ 20° 36'
(wegen zu geringer Menge nicht genau bestimmbar)			
No. 3	0,9154	1,48825	+ 68° 6'

Oel No. 2 besass einen sehr wenig an Kümmel erinnernden Geruch; es enthielt weder Limonen noch Carvon, die für Kümmel-Oel charakteristischen Bestandtheile, in nachweisbaren Mengen. Die kleine zur Untersuchung vorliegende Probe reichte nur zu einer Siedepunctsbestimmung aus; das Sieden begann bei 195°, dann stieg das Thermometer rasch auf 230° und zwischen 230° und 270° destillirten etwa 65—70% über; der Rückstand verharzte. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass der hochsiedende Antheil mit demjenigen der beiden anderen Oele identisch ist. Die Oele No. 1 und 3, welche, weil aus ganzen Pflanzen destillirt, miteinander vergleichbar sind, weisen im specifischen Gewicht ziemlich bedeutende Unterschiede auf; während dasjenige von No. 1 wegen des hohen Gehaltes an Limonen niedriger ist als für Kümmel-Oel ermittelt, muss dasjenige von No. 3 als fast normal gelten; die etwas geringere Drehung wird bei beiden Oelen hervorgerufen durch einen höher siedenden (240—270°) Körper, der bei ziemlich hohem specifischen Gewicht nur wenig activ und im Oele No. 1 in etwas grösserer Menge enthalten ist als in No. 3. Eine Reindarstellung dieser Verbindung, die nicht die Eigenschaften eines Phenols besitzt und mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt, ist noch nicht unternommen worden; über ihre Beziehung zu den anderen Bestandtheilen des Oeles herrscht noch völliges Dunkel. Die mit beiden Oelen vorgenommene fractionirte Destillation ergab Folgendes: es gingen innerhalb der angegebenen Temperaturintervalle über

	175—78°	178—85°	185—190°	190—220°
von No. 1	45 %	21 %	4.5 %	5.6 %
„ No. 3	24.1 %		17.8 %	
	220—235°	235—240°	240—270°	Rückstand u. Verlust
von No. 1	4.8 %	6.4 %	9.2 %	3.5 %
„ No. 3	46.6 %	5.5 %	6 %	

Der Destillationsrückstand beider Oele erstarrte krystallinisch und enthielt neben harzigen Producten einen aus heissem Alkohol in weissen Schüppchen krystallisirenden, wahrscheinlich der Paraffinreihe angehörenden Kohlenwasserstoff vom Schmelzpuncte 64°. Der Unterschied zwischen beiden Oelen ist sofort in's Auge fallend; während bei Nr. 1 die Terpenfraction überwiegt und die Carvonfraction unverhältnissmässig gering ist, tritt letztere beim zweiten Oele in den Vordergrund. Es war denn auch nur möglich, aus

der gesammten Carvonfraction des ersten Oeles etwa 0,2 g reines krystallisirtes Carvoxim zu gewinnen, was für den sehr geringen Carvongehalt dieses Oeles spricht; dagegen lieferte die entsprechende Fraction des Oeles No. 3 glatt und in guter Ausbeute Carvoxim. Das Ergebniss der fractionirten Destillation scheint also darauf hinzuweisen, dass der Gehalt des Oeles an Carvon um so geringer ist, in je früherem Entwicklungsstadium die Kümmelpflanze der Destillation unterworfen wird; er ist am höchsten in dem aus reifem Materiale destillirten Oele. Für den Terpengehalt ergibt sich dagegen das umgekehrte Verhältniss. Danach könnte man geneigt sein anzunehmen, dass sich zuerst das Terpen und aus diesem der sauerstoffhaltige Bestandtheil bildet.

*Verfälschung ätherischer Oele mit Gurjunbalsamöl.* Auf derartige Vorkommnisse aufmerksam geworden, untersuchte Ed. Hirschsohn<sup>1)</sup> die gangbarsten ätherischen Oele auf ihr Verhalten gegen Zinnchlorür, welches mit Gurjunbalsam und -Oel beim Kochen eine rothe und zuletzt tiefblaue Färbung hervorruft. Er lässt zu der Mischung aus 1 g Zinnchlorür und 3 cc 95 %igen Alkohol 4—5 Tropfen des zu prüfenden Oeles hinzutropfeln und kocht so lange, bis das  $\text{SnCl}_2$  in Lösung gegangen ist. Hirschsohn's Untersuchungen führten zu dem Ergebniss, dass echtes Baldrian-, Patchouli- und Sumbulöl eine dem Gurjunbalsamöl sehr ähnliche Reaction erzeugen, etwas weniger ähnlich verhielten sich Cardamom-, Cubeben-, Galgant-, Lorbeeren-, Pfeffer-, Santal- und Selleriesamenöl, während andere Oele andere Farbenerscheinungen bedingten. Von den letzteren wies thatsächlich eine ganze Anzahl einen Zusatz von Gurjunbalsamöl auf.

Umney<sup>2)</sup> hat eine grössere Anzahl *australischer ätherischer Oele* von der Flower-Farm zu Dondly in Viktoria untersucht. Ein als *Anisöl* bezeichnetes Oel stammt zweifellos weder von *Pimpinella Anisum* noch von *Illicium anisatum*, da es ein spec. Gew. von 0,914 zeigte, rechtsdrehend war und bei Abkühlung auf 4° nicht erstarrte. Der Geruch ist mehr fenchelartig. *Oleum Absinthii* zeigte die dunkelgrüne Farbe des Absinthöles, hatte das spec. Gew. von 0,939, das in der Mitte zwischen dem des amerikanischen (0,945—0,95) und englischen Oeles (0,925—0,93) liegt, und ergab bei fractionirter Destillation ähnliche Verhältnisse, nur einen relativ grösseren Thujongehalt als amerikanisches. Oel von *Boronia polygálifolia* war von dragonähnlichem, aber auch an Raute erinnerndem Geruche, rechtsdrehend und von dem spec. Gew. 0,839; die fractionirte Destillation ergab 31 % unter 170°, 38 % zwischen 170 und 180° und 15 % zwischen 180 und 190° siedende Antheile; nur 16 % hatten einen Siedepunct über 190°, so dass das Oel vom Rautenöl ganz verschieden ist. Als Parfüm scheint es nicht ohne Werth. Das Oel von *Eucalyptus citriodora* hatte den bekannten angenehmen Geruch, das spec. Gew. von

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, No. 5/6.

2) Pharm. Journ. 1896, 15 p. 199. 256.

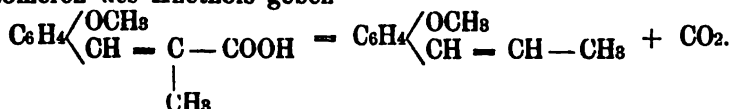


0,881, war linksdrehend und lieferte 70 % Citronellon. Aus Pelargonien destillierte Oele („*Geranium Rose Oil* und *Geranium of Africa*“) zeigten keine erheblichen Abweichungen von den französischen und algerischen Oelen dieses Namens. *Lavendelöl* war sehr hellgelb, von 0,916 spec. Gew., rechtsdrehend und hatte den charakteristischen Cineolgeruch des englischen Oeles, roch jedoch entschieden nicht so angenehm. Das Oel scheint danach aus einer Mischung von *Lavandula vera* und *Lavandula Spica* oder anderen Lavendelarten destilliert zu werden, nicht, wie das englische, aus *Lavandula vera*, die ein linksdrehendes Oel liefert, das ein viel geringeres spec. Gew. (0,885—0,9) hat. Auch die Resultate der fractionirten Destillation sprechen dafür, ebenso die Menge der Ester, die nur 5,7 % (gegen 7—10 %) und der Alkohole (29,75 gegen 45) betragen. Oel von *Thymus citriodorus* lieferte 28 % bei 210—220° und 54 % zwischen 220 und 230° siedenden Antheil; der erstere war fast ausschliesslich Citral, der letztere Thymol. *Oleum Myrthi* war linksdrehend, während das französische Myrthenöl infolge seines grossen Gehaltes an Dextropinen rechts dreht; auch der Cineolgehalt des australischen Productes, dessen Abstammung übrigens noch genauer festzustellen sein dürfte, ist geringer. Jedenfalls ist dieses Oel, wenn die Wirksamkeit des Eucalyptusöles auf dessen Cineolgehalt beruht, nicht im Stande, das *Oleum Eucalypti* zu ersetzen. *Oleum Rosae* war von vorzüglichem Geruche, enthielt 57,8 % Geraniol, aber nur wenig Stearopten; selbst bei 5° wurde es nicht fest. *Pfefferminzöl* zeigte ein höheres spec. Gew. (0,912) als europäisches und gab 53,9 % Menthol (incl. 8,3 Mentholester); die Rotation war —27°. *Oil of Pennyroyal* erwies sich als Mischung von Pfefferminzöl und Oel von *Mentha Pulegium*. *Rosmarinöl* enthielt weit mehr Borneol (15,0) als europäisches, der Geruch war kampherartig. *Salbeiöl* entsprach dem Oel von *Satureja hortensis*, während *Oleum Tanaceti* keine Abweichung von amerikanischem *Oil of tansy* hatte. Sehr gut erwies sich das *Thymianöl*, das 21 % Thymol und 12 % Carvacrol und kein Quendel- oder Spiköl, wie es in dem französischen Oele meist der Fall ist, enthielt. *Verbenaöl* erwies sich als Oel von *Lippia citriodora*.

*Brasilianische Oele* verschiedener Art, welche bisher noch nicht auf den deutschen Markt gelangten, wurden von Schimmel u. Co.<sup>1)</sup> untersucht. *Mandarinenschalenöl* aus reifen Früchten destilliert, spec. Gew. 0,8515. Das aus grünen Früchten gewonnene Oel hat ein spec. Gew. von 0,8510. *Lemongrasöl*, spec. Gew. 0,895, stimmt im Allgemeinen mit dem ceylanischen Oele überein. *Cedrelaholzöl* von *Cedrela brasiliensis*, spec. Gew. 0,9348. *Cabriuraholzöl*, wahrscheinlich von *Mirocarpus fastigiatus*, spec. Gew. 0,9283, besitzt einen nur schwachen Geruch. *Carquejaöl* von *Genista tridentata* (?), spec. Gew. 0,9962 ist ein gelbes, kampherartig riechendes Oel.

1) Ber. 1896, Apr.

*Anethol*. Moureu<sup>1)</sup> berichtete über zwei Isomere des Anethols: Das Anethol ist bekanntlich der Methyläther des Parapropenylphenols  $\text{C}_6\text{H}_4\overset{\text{OCH}_3}{\text{CH}} = \text{CH} - \text{CH}_3$  (4), die entsprechenden Verbindungen des Ortho- und Metapropenylphenols waren bisher noch unbekannt. Moureu stellte dieselben dar, indem er den Methyläther des Salicylaldehyds, bezw. des Metaoxybenzaldehyds mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium erhitze. Es entstehen bei dieser Operation zunächst die entsprechenden Methylpropiocumarsäuren, welche unter Kohlensäureabspaltung die Isomeren des Anethols geben



Die so gewonnenen Verbindungen hatten folgende Eigenschaften:

1. Methylorthopropenylphenol (Orthoanethol) flüssig. Siedep. 220—223°, spec. Gew. bei 0° = 1,0075. Geruch erinnert an Veratrol.
2. Methylmetapropenylphenol [Metaanethol (nicht zu verwechseln mit den als Metanethole bezeichneten Polymeren des gewöhnlichen Anethols)] flüssig. Siedep. 226—229°, spec. Gew. bei 0° = 1,0013. Geruch an Elemiharz erinnernd.

Neben den Phenoläthern finden sich auch noch die oben erwähnten Methylpropiocumarsäuren im Reactionsproduct vor.

Methylorthopropiocumarsäure schmilzt bei 107—108°.

Methylmetapropiocumarsäure „ „ 92—93°.

Durch Sättigung des Anethols mit Chlorwasserstoff und rasche Destillation des Reactionsproductes erhielt Grimaux<sup>2)</sup> Metanethol, Schmelzpunkt 132°, daneben entstehen ölige Producte.

Grimaux bestätigte frühere Angaben, wonach das Anethol durch längeres Erhitzen seine Krystallisationsfähigkeit verliert, was jedenfalls auf Bildung flüssiger polymerer Producte zurückzuführen ist.

*Anisöl*. Schimmel u. Co. empfehlen wiederholt die Verwendung von reinem *Anethol* an Stelle von Anisöl oder Sternanisöl. Letzteres enthält z. B. durchschnittlich 80 % Anethol; die übrigen 20 % sind unangenehm riechende Körper, welche das reine Aroma schädigen. Auch in Bezug auf Löslichkeit ist das Anethol den genannten beiden Oelen weit überlegen.

Bouchardat und Tardy<sup>3)</sup> fanden in einem bei + 10° zu  $\frac{1}{2}$  erstarrten, schwach rechts drehenden, russischen Anisöl neben Anethol einen Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  (Wallach's Fenchon, Landolph's Anis-Kampher), welcher die Rechtsdrehung des Oeles veranlasste

1) Bull. soc. chim. III. Ser. XV, 1021.

2) Bull. soc. chim. III. Ser. XV, 778; d. Ber. v. Sch. u. Co. 1896, Okt., S. 7 u. 8.

3) Compt. rend. 1896, 196; Ber. v. Sch. u. Co. 1896, April.

und vom Anethol nur dadurch zu trennen war, dass man letzteres durch Oxydation zerstörte. Ausserdem fanden die genannten Forscher Anisaldehyd,  $C_8H_8O_2$  und ein Keton,  $C_{10}H_{12}O_2$ , welches Anisketon genannt wird. Letzteres siedet bei  $263^\circ$  und wird, wie auch der Anisaldehyd, durch Permanganat zu Anissäure oxydirt. Möglicherweise ist das Anisketon weiter nichts als das von Wallach aus Anetholbibromid dargestellte Aethylanisylketon. Bisher waren als Bestandtheile des Anisöles bekannt: Anethol, Methylchavicol und Anisaldehyd; neu ist das Vorkommen von Anisketon. Das Vorkommen von Fenchon im Anisöl bezweifeln Sch. u. Co., da ihnen das durch penetranten Geruch ausgezeichnete Fenchon bei der im Laufe der Jahre erfolgten Verarbeitung von vielen Tausend Kilogramm russischen Anisöles wohl kaum entgangen sein dürfte. Sch. & Co. vermuthen vielmehr, dass das von Bouchardat und Tardy verarbeitete Anisöl in ausgiebiger Weise mit Fenchelöl versetzt gewesen ist, wofür der Umstand spricht, dass dasselbe nur zu  $\frac{9}{10}$  fest war, da reines Anisöl bei  $+10^\circ$  eine feste Masse, ohne flüssige Antheile, bildet.

*Anis-Aldehyd* (Aubépine). Schimmel u. Co.<sup>1)</sup> Das jetzige Fabrikat besitzt infolge verbesserter Darstellungsweise einen feineren Geruch als früher; es zeigt alle Eigenschaften des reinen Anis-Aldehyds, siedet von  $245-246^\circ$  und hat das spec. Gew. 1,126 bei  $15^\circ$ . Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Anis-Aldehyd flüssig, erstarrt aber im Kältegemisch zu einer festen Krystallmasse, welche bei  $-4^\circ$  schmilzt. Kühlt man das Präparat vorsichtig auf  $-10^\circ$  ab, so bleibt es flüssig, erstarrt aber sofort beim Hereinbringen einer Spur des krystallisirten Körpers, wobei die Temperatur auf  $-4^\circ$  steigt. An der Luft oxydirt sich der Anis-Aldehyd leicht zu Anissäure, und muss deshalb in gut verschlossenen, möglichst gefüllten Flaschen aufbewahrt werden. Im Geruch ähnelt er dem blühenden Weissdorn (*Crataegus*).

*Borneol* (Borneo-Kampher). Von diesem Präparat wurden von Schimmel u. Co.<sup>2)</sup> in letzter Zeit grössere Sendungen nach dem fernen Osten gemacht, wo es sich als Ersatz des unerschwinglich theueren ächten Borneo-Kamphers einzubürgern beginnt. Die Pflanze, welche den ächten Borneo-Kampher liefert, ist *Dryobalanops aromatica* Gärtn. Um den in festem krystallinischen Zustand zwischen den Holzfasern sitzenden Kampher zu gewinnen, muss der ganze Baum zerstört werden. Ein solcher, oft von 100 bis 150 Fuss Höhe, liefert nur wenige Kilo Kampher, kein Wunder, dass derselbe ungeheuer kostspielig ist und oft mit circa 80 bis 100 s. per lb. bezahlt wird. Im Geruch ist zwischen dem ächten Borneo-Kampher und dem Kunstproduct kaum ein Unterschied. Die Verwendung besteht darin, dass man denselben bei Leichenbegängnissen von Batta-Prinzen zur Präservirung der Leiche in den Sarg giebt. Der ächte Borneo-Kampher soll immer seltener werden.

1) Bericht 1896, Okt., S. 97.

2) ebenda S. 98.

*Bornylacetat* (D. R.-Patent No. 80 711) wird von Schimmel u. Co. <sup>1)</sup> fabrikmässig dargestellt. Wenn man berücksichtigt, dass die meisten Fichtennadel-Oele nur etwa 5 % Bornylacetat enthalten, und das Bornylacetat der charakteristische Aromaträger sämtlicher Coniferen-Destillate ist, so nimmt es Wunder, dass man diesen reinen Körper nicht mehr bevorzugt hat, als es bis jetzt der Fall war. Das reine Bornylacetat ist krystallinisch. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 0,991 bei 15° C., siedet bei 106–107° bei 15 mm Druck und ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die *Prüfung und Eigenschaften des Apiols*, des sogen. Petersilienkamphers, der in Frankreich an Stelle von Chinin arzneiliche Verwendung findet, behandelte Fr. Gay <sup>2)</sup>. Danach kommen im Handel sehr häufig Apiosorten vor, die durch Chlorophyll, Harz und andere aus Petersilie stammende Stoffe verunreinigt oder auch durch fette Oele, Glycerin, Gurjunbalsam u. s. w. verfälscht sind. Reines Apiol bildet nach Gay eine fettartige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,080, unlöslich in Wasser und Benzol, trübe in Alkohol und klar in Aether, Chloroform und besonders leicht in Essigsäure löslich. Beim Ueberschichten über Salpetersäure bildet es eine blutrothe, später verlassende Zone. Mit rauchender Salpetersäure entwickelt es rothe Dämpfe und bildet eine erst schwarze, dann heller werdende Masse. Die Prüfung gestaltet sich nach Gay folgendermaassen: 1. Man schüttelt 3 cc Chloroform mit 5 Tropfen Apiol und setzt nach der Lösung des letzteren 3 cc Wasser zu. Reines Apiol bildet beim Schütteln eine weisse, milchige Trübung, die sich bei Gegenwart von Chlorophyll grün färbt. 2. Beim Einträufeln von Apiol in Wasser sinkt es unter, wenn es rein ist, schwimmt dagegen auf dem Wasser, wenn es fette Oele enthält. 3. Gleiche Theile Apiol und Essigsäure geben eine klare Mischung, die sich trübt, wenn harzartige Körper anwesend sind. 4. Wenn Apiol mit Benzol ausgeschüttelt und das Benzol verdunstet wird, so darf bei reinem Apiol kein Rückstand bleiben, während Gurjunbalsam u. dergl. in die Benzollösung gehen würden. 5. Beim Entzünden brennt reines Apiol ohne jeden Geruch. Acroleingeruch würde auf eine Verfälschung mit Glycerin hinweisen. 6. Beim Einträufeln in eine Schwefelnatriumlösung färbt sich das Apiol, wenn es durch Blei verunreinigt gewesen ist.

*Baldrian-Oel*. Das ätherische Oel der frischen Wurzeln des wild wachsenden Baldrians (*Valeriana officin.*) hat Oliviero <sup>3)</sup> eingehend untersucht. Ausser Pinen und Camphen, welche er schon früher darin nachgewiesen hatte, fand Oliviero neuerdings auch *l*-Limonen in dem Oel. Es enthält ferner grosse Mengen von *l*-Borneol in Form von Ameisenester, Essigester und Valeriansäureester. Die Anwesenheit von Terpeneol wurde daraus geschlossen, dass die betreffende Fraction des verseiften Oeles mit

1) Bericht 1896, Okt., S. 98.  
No. 4.

2) Bull. de Pharm. du S.-E. 1896,

3) Bull. soc. chim. 13, 1895, 917.

Salzsäure Dipentendihydrochlorid giebt. In den hochsiedenden Antheilen kommt wahrscheinlich Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , ein Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$ , und ein krystallinischer zweiwerthiger Alkohol  $C_{10}H_{20}O_2$  vor, der letztere schmilzt gegen  $132^\circ$  und ist linksdrehend  $\alpha_D = -96^\circ$ .

Ueber die *quantitative Bestimmung von Cyanwasserstoffsäure in Bittermandelöl*; von Ed. Kremers und O. S. Schreiner<sup>1)</sup>.

*Oleum Amygdalarum aethereum*; von F. Dietze<sup>2)</sup>. Im Anschluss an die Arbeit von Kremers und Schreiner<sup>3)</sup> über ätherisches Bittermandelöl möchte Verf. in Anregung bringen, dass bei der Neuauflage des „Ergänzungsbuches zum Deutschen Arzneibuche“ der Artikel *Oleum Amygdalar. aethereum* einen Zusatz erhalte, der einen begrenzten Gehalt an Blausäure vorschreibt. Wenngleich das Bittermandelöl als Arzneimittel in Deutschland wohl höchst selten gebraucht wird (in den Vereinigten Staaten von Nordamerika wird es zur Darstellung des Bittermandelwassers — 1 Th. Oel mit 999 Th. Wasser geschüttelt — verwendet), sondern meistens zu Parfümeriezwecken Verwendung findet, so dürfte es sich doch empfehlen, zum mindesten eine obere Grenze, vielleicht auch eine untere, für den Cyanwasserstoffgehalt festzusetzen. Nach Hager's Kommentaren und Handbuch enthält das Oel 2–5 %, nach Hager's „Untersuchungen“ 5–12 %, nach Duflos' „Apothekerbuch“ 11–12 % Blausäure. Derartig starke Oele kommen zwar meistens nicht im Handel vor, sondern werden nur bei der Selbstdarstellung im Kleinen erzeugt; allein in Anbetracht dieser beträchtlich von einander abweichenden Angaben ist es doch unbedingt nothwendig, dass ein einheitlicheres Präparat geführt wird, welches nicht die gefährlichen, höchst giftigen Eigenschaften einer mehr als 2 %igen Blausäure besitzt. Deshalb schlägt Verf. vor, 1,5 % als untere, 2 % als obere Grenze für den Cyanwasserstoffgehalt des ätherischen Bittermandelöles zu normiren. Die wenigen ausländischen Pharmakopöen, welche das Oel aufgenommen haben, z. B. die der Vereinigten Staaten von Nordamerika und die norwegische, geben zwar meist eine Prüfung auf die Gegenwart von Blausäure an, verlangen jedoch keine quantitative Bestimmung derselben.

Die Vielhaber'sche Methode<sup>4)</sup> hat Verf. nachgeprüft und mit ihr ebenfalls gute Resultate erzielt; er möchte sie in folgender Fassung für das „Ergänzungsbuch“ empfehlen:

„2 g ätherisches Bittermandelöl versetze man mit 10 g brei förmigem Magnesiumhydrat und 10 g Wasser und füge einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu. Hierauf lasse man aus einer Bürette so lange Zehntelnormalsilberlösung zufließen, bis die bei jedesmaligem Zusatze entstehende rothe Färbung von Silberchromat beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Die Anzahl der ver-

1) Pharm. Review 1896, Septbr.; Pharm. Ztg. 1896, 687.

2) Pharm. Ztg. 1896, 780.

3) ebenda 1896, No. 82.

4) ebenda.

brauchten Kubikcentimeter Silberlösung ergibt mit 0,135 multiplicirt den Procentgehalt des Oeles an Cyanwasserstoff. Es sollen mindestens 11,1 cc und höchstens 14,8 cc Silberlösung verbraucht werden.“

Bei Ausführung der Prüfung berücksichtige man, dass der Umschlag zum Schluss etwas langsamer von Statte geht, und dass eine röthliche Färbung, welche man bereits als endgültigen Umschlag ansehen könnte, beim Umrühren oft wieder verschwindet; deshalb setze man so lange vorsichtig tropfenweise die Silberlösung zu, bis die über dem sich bald absetzenden Cyansilber stehende Flüssigkeit die gelbe Farbe verloren und einen deutlich röthlichen Ton angenommen hat.

*Buccoblätter-Oel.* Eine ausführliche Untersuchung über dieses Oel veröffentlichte M. Bialobrzeski<sup>1)</sup>. Der Verfasser verarbeitete „runde“ und „lange“ Buccoblätter, die Blätter von *Barosma betulina* und *B. serratifolia*, in getrennten Operationen. Da es ihm darum zu thun war, die gesammten Bestandtheile der Blätter in unverändertem Zustande zu erhalten, so durfte das ätherische Oel nicht durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen, sondern musste durch Percolation mit Petroläther ausgezogen werden. Der neben ätherischem Oel Harz und Chlorophyll enthaltende Petrolätherauszug wurde der fractionirten Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen, wobei nach Verflüchtigung des Petroläthers das ätherische Oel bei 14 mm Druck bis 130° überging. Die gesammelten Fractionen wurden zur Entfernung noch vorhandenen Petroläthers nochmals fractionirt und schliesslich durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Bei dieser Behandlung ergaben die Blätter der *Barosma betulina* 1,33 %, die der *B. serratifolia* 0,84 % eines gelblichen, sich an der Luft dunkler färbenden ätherischen Oeles, das stark kampher- und pfefferminzartigen Geruch und bitteren kühlenden Geschmack besass. Es siedete zwischen 178° und 235° und löste sich fast zur Hälfte seines Volumens in Aetzalkalien, aus welchen Lösungen durch Zusatz von Säuren nadelartige Krystalle des Stearoptens ausgeschieden wurden; beim Abkühlen erstarrte das Oel theilweise, doch liess sich eine völlige Trennung in den festen und flüssigen Bestandtheil auf diesem Wege nicht erreichen. Leider macht der Verfasser keinerlei Angaben darüber, in welchem Mengenverhältniss sich die einzelnen Bestandtheile im Oele der beiden Blattsorten finden. Schimmel u. Co. haben in Bezug auf das Diosphenol früher die Beobachtung gemacht, dass das Oel aus *Barosma serratifolia* daran arm, dasjenige aus *B. betulina* daran reich ist, so dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur Stearoptenkrystalle abscheidet.

Nach einer früheren Untersuchung von F. A. Flückiger besteht Bucco-Oel aus zwei Bestandtheilen, einem festen, dem Diosphenol, dem nach Untersuchungen von Spica und Shimoyama die Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  und die Eigenschaften eines Aldehydphenols

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. XXXV (1896), No. 22—28.

zukommen, sowie einem flüssigen, für den Flückiger die Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  und Siedep.  $205/10^\circ$  ermittelte und den er als Isomeres des Borneols ansprach. Aus der Arbeit Bialobrzski's ergibt sich, dass Bucco-Oel aus drei Bestandtheilen zusammengesetzt ist: einem Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  vom Siedep.  $174/76^\circ$ , der Verbindung  $C_{10}H_{18}O$ , die sich als Keton erwiesen hat und somit ein Isomeres des Menthons und nicht des Borneols ist, sowie dem Stearopten  $C_{10}H_{16}O_2$ , dem Diosphenol. Als beste Methode, diese drei Verbindungen von einander zu trennen, hat sich die fractionirte Destillation im Vacuum mit nachfolgender Oxydation der niedriger siedenden Antheile durch feuchtes Silberoxyd erwiesen, wodurch übergegangenes Diosphenol in eine Säure übergeführt wird, die bei der Destillation mit Wasserdampf durch Zusatz von Sodalösung gebunden wird; das Gemisch aus Kohlenwasserstoff und Keton lässt sich bequem durch Behandlung mit Hydroxylamin zerlegen. Der Kohlenwasserstoff vom Siedep.  $174/76^\circ$  ist optisch activ, es wurde ermittelt  $(\alpha)_D = +60^\circ 40'$ , spec. Gew. bei  $0^\circ = 0,8802$ , bei  $18,5^\circ = 0,8647$ ; Elementaranalyse und Bestimmung der Dampfdichte führten zur Formel  $C_{10}H_{18}$ . Er erinnert im Geruch an Ol. Pini sylvestris, entfärbt Permanganatlösung und absorbt Brom, sowie trockenen Chlorwasserstoff; eine eingehendere Charakterisirung steht noch aus. Das Keton  $C_{10}H_{18}O$  siedet bei  $206\text{--}209^\circ$  und verbindet sich nicht mit Bisulfit. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, rein pfefferminzartigem Geruch und dem spec. Gew.  $0,9145$  bei  $0^\circ$ ,  $0,8994$  bei  $18,5^\circ$ ; die optische Activität ist nur gering,  $(\alpha)_D$  wurde zu  $-6^\circ 12'$  gefunden. Bei der Behandlung mit Hydroxylamin in alkoholisch-wässriger Lösung liefert das Keton ein schwerflüssiges Oxim, das bei  $15\text{ mm}$  Druck zwischen  $134$  und  $135^\circ$  siedet, bei  $18,5^\circ$  das spec. Gew.  $0,9627$  besitzt und in alkoholischer Lösung (1:10) die Ebene des polarisirten Lichtstrahles um  $2^\circ 11'$  nach rechts ablenkt. Bei der Behandlung mit Brom in Petrolätherlösung bildet sich eine ölige Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{17}BrO$ . Br<sub>2</sub>; es verhält sich also das Bucco-Keton gegenüber Brom wie l-Menthon<sup>1)</sup>.

Von grossem Interesse war die weitere Untersuchung des *Diosphenols*, das Shimoyama<sup>2)</sup> als Phenol, wahrscheinlich mit Aldehydcharakter, angesprochen hatte; indessen auch die Arbeit Bialobrzski's bringt keine vollkommene Klarheit über den chemischen Charakter des Diosphenols und es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, die Natur dieses Körpers zweifellos festzustellen. Das Diosphenol ist der einzige optisch inactive Bestandtheil des Bucco-Oeles; ihm kommt die Eigenschaft zu, mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine dunkelgrüne Farbenreaction zu geben, sowie ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung zu reduciren und fuchsin-schweifige Säure roth zu färben. Es

1) Beckmann u. Mehrländer, Annal. d. Chem. 289, 376.

2) Archiv der Pharm. 226, 408.

schmilzt in reinem Zustande bei  $82^{\circ}$ , destillirt bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei  $232^{\circ}$ , im Vacuum bei 14 mm Druck unzersetzt bei  $112^{\circ}$ . Für die Aldehydnatur der Verbindung konnten weitere Beweise insofern beigebracht werden, als Diosphenol sowohl mit Hydroxylamin als auch mit Phenylhydrazin reagirt; das Oxim bildet schwach rosa gefärbte Blättchen, die beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  gelb werden und bei  $156^{\circ}$  schmelzen; das Hydrazon konnte nur als rothe Flüssigkeit gewonnen werden, die beim Abkühlen auf  $0^{\circ}$  zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Schon Shimoyama (a. a. O.) hatte die Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung versucht und dabei einen in nur geringer Menge auftretenden Körper beobachtet, den er als den zum Aldehyd  $C_{10}H_{16}O_2$  gehörigen Alkohol  $C_{10}H_{18}O_2$  anspricht; in offenbar viel besserer Ausbeute entsteht nach den Versuchen von Bialobrzski dieselbe Verbindung, wenn man metallisches Natrium auf eine, wenig Wasser enthaltende ätherische Lösung des Diosphenols einwirken lässt. Das neben unverändertem Diosphenol und Spuren eines Oeles sich findende Reactionsproduct, krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp.  $159^{\circ}$  und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr. Eine Reaction, die im Widerspruche steht zu der Annahme, dass das Diosphenol ein Aldehyd sei, ist die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in der Wärme; man sollte annehmen, dass sich bei dieser Reaction, der Analogie nach, sowohl die zum Aldehyd gehörige Säure  $C_{10}H_{16}O_3$ , als auch der betreffende Alkohol  $C_{10}H_{18}O_3$  bilden würden. Statt dessen entsteht eine Säure vom Schmelzp.  $96^{\circ}$  und der durch Analysen ermittelten Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O_3 \cdot H_2O$ , während ein Theil des angewandten Diosphenols unverändert bleibt; dieselbe Säure hat auch Shimoyama erhalten, sodass die Angaben beider Autoren völlig übereinstimmen. Die Diolsäure, wie Shimoyama sie genannt hat, ist aber nicht identisch mit derjenigen Säure, welche durch Oxydation mit feuchtem Silberoxyd oder Permanganat aus Diosphenol entsteht; diese besitzt die Formel  $C_{10}H_{16}O_3$  und ist bisher nur als ölige Flüssigkeit gewonnen worden.

**Calmusöl.** Aus rohem Calmusöl hatte sich eine kleine Menge eines schweren Antheiles abgeschieden, welcher sich nicht wieder mit dem übrigen Calmusöl mischen liess. Das verschiedene Verhalten dieser zwei Oele zeigt folgende Zusammenstellung:

Leichtes Oel:

1 Vol. löslich in 5 Vol. 60 % Alkohol,

1 „ „ „ „ jedem Vol. 70 % Alkohol.

Schweres Oel:

1 Vol. noch nicht löslich in 45 Vol. 60 % Alkohol,

1 „ löslich in 25 Vol. 70 % Alkohol<sup>1)</sup>.

Ueber das Oel aus den Blättern des Kampherbaumes berichtet David Hooper<sup>2)</sup>. Der gegenwärtige hohe Preis des Kamphers,

1) Ber. v. Haensel, d. Pharm. Centralh. 1896, 494.

2) Pharmaceutical Journal 56 (IV. Ser., Bd. 2), 21.



sowie die Befürchtung, dass Japan und China als die einzigen Länder, in welchen der Kampher im Grossen gewonnen wird, auf die Dauer dem Bedürfniss des Weltmarktes nicht genügen können, lassen die Erschliessung neuer Kampherquellen wünschenswerth erscheinen. Ausser den eben genannten beiden Ländern giebt es noch eine Reihe anderer, deren klimatische Verhältnisse für den Anbau des Kampherbaumes zur Kamphergewinnung durchaus günstig sind. Es sind dies Florida, Californien, Brasilien, Westindien und hauptsächlich Indien und Ceylon. In Indien ist der Kampherbaum seit den ältesten Zeiten einheimisch. Nun wird der Kampher bisher nur aus dem Holz und den Wurzeln sehr alter Bäume gewonnen, eine Anpflanzung würde sich demnach erst nach sehr langer Zeit rentiren. Aus diesem Grunde ist der Anbau auch bisher unterblieben. Da sich der Kampherbaum ohne Schaden beschneiden lässt, so ist vorgeschlagen worden, die Blätter und jungen Zweige, welche in Japan und auf Formosa bisher nicht zur Destillation benutzt wurden, zur Kamphergewinnung heranzuziehen. Um sich ein Urtheil über die Anwendbarkeit dieses Verfahrens zu bilden, destillirte Hooper die Blätter von Kampherbäumen verschiedener Standorte. Die zuerst verarbeiteten frischen Blätter stammten von einem Baume aus dem Regierungsgarten in Ootacamund. Sie gaben eine Oel-Ausbeute von 1 %. Das Oel besass ein spec. Gew. von 0,9322 bei 15° C. und drehte den polarisirten Lichtstrahl bei 200 mm Röhrenlänge um 9° 4' nach rechts. Der Kamphergehalt in dem Oele betrug ungefähr nur 10—15 %. Die zweite Sorte Blätter kam aus Naduvatam, an den Nilgiris gelegen. Das hieraus gewonnene Oel war bedeutend reicher an Kampher, denn es enthielt etwa 75 % davon. Nachdem der Kampher abgepresst war, zeigte das Oel ein spec. Gew. von 0,9314 bei 15° und eine Drehungswinkel von + 54° (bei 200 mm). Der Regierungsgarten in Ootacamund liegt 7300 Fuss hoch, Naduvatam etwa 1000 Fuss tiefer und es ist nicht unmöglich, dass der Unterschied im Kamphergehalt beider Oele theilweise von dem Standort des Baumes bedingt wird. (Schon 1892 haben Sch. & C. Wurzeln und Blätter des Kampherbaumes destillirt; die getrockneten Blätter ergaben 1,8 % Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur eine breiartige Masse bildete, also sehr reich an Kampher war.)

Einiges Interesse bietet auch eine Meldung über die *Darstellung von künstlichem Kampher*. Die Fabrikation dieses Präparates soll folgenderart geschehen: Es wird ein Strom trockenen Wasserstoffgases durch Terpentinöl, welches bis zum Gefrierpunkt gekühlt ist, geleitet. In der sich färbenden Flüssigkeit scheiden sich Krystalle aus, welche man in Alkohol löst und mit Wasser ausfällt. Diese Krystalle werden herausgenommen und getrocknet, sie sind dann farblos, besitzen den charakteristischen Geruch des Kamphers und schmelzen bei 115°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Produkt flüchtig genug, um in kleinen glänzenden Nadeln in den Aufbewahrungsgefässen zu sublimiren. Unlöslich im Wasser,

rotirt es auf demselben wie der echte Kampher. Es ist nicht unmöglich, dass der sogen. künstliche Kampher sich als Terpinhydrat erweist. Die mitgetheilten physikalischen Eigenschaften lassen darauf schliessen, wenn auch die Darstellungsweise des Terpinhydrates im Allgemeinen eine andere ist. Praktische Anwendung scheint das Verfahren noch nicht gefunden zu haben<sup>1)</sup>.

*Verfahren zur Darstellung von Kampher in Pulverform* von W. Schmidt in New-York. D. R.-P. No. 87614. Das Verfahren zur Ueberführung von Kampher in die Form eines feinen, nicht zusammenbackenden Pulvers besteht darin, dass man Rohkampher in unter 80° siedendem Benzin löst, die Lösung zur Abscheidung von Wasser und Unreinigkeiten stehen lässt, dann abzieht, filtrirt und in einem Destillationsapparate concentrirt. Das aus der concentrirten Lösung beim Erkalten ausfallende weisse Kampherpulver wird von der Flüssigkeit getrennt und die letztere zur Reinigung weiterer Mengen von Kampher wieder benutzt.

Die *Verbindungen des Kamphers mit dem Phenol* und phenolartigen Körpern hat Schaefer<sup>2)</sup> studirt. Derselbe fand, dass Essigsäure, Benzoësäure, Citronensäure, Baldriansäure, Salol und Naphthol mit Kampher flüssige Verbindungen liefern, welche alle bereits mehr oder weniger zu medicinischen Zwecken Verwendung gefunden haben. Charakteristisch sind die Verbindungen des Pfefferminzkamphers, des Menthols, mit verschiedenen Phenolen, von denen als neues Arzneimittel Menthophenol schon Erwähnung gefunden hat, ebenso der Resorcinkampher und Thymolkampher.

*Ueber Salolkampher* berichtete M. Larue<sup>3)</sup>. Durch Zusammenreiben von Salol und Kampher entsteht eine Flüssigkeit, welche in mit gutschliessenden Glasstöpseln versehenen gelben Gläsern aufbewahrt werden muss; Schiessbaumwolle quillt darin allmählich zu einer dem Collodium ähnlichen Masse auf, welche an der Luft zu einer festen, anhaftenden Haut eintrocknet, die zu Verbänden benutzt werden kann. M. Larue nennt sie Salolcelluloid. Er empfiehlt den Salolkampher als treffliches Heilmittel für Brandwunden. Er ist weder schmerzend noch reizend, nur sehr empfindlichen, nervösen Personen erregt er vorübergehendes Brennen; dann aber wirkt er beruhigend, schmerzlindernd und stark desinficirend. Er mindert den üblen Geruch und die Eiterbildung, welche allmählich ganz aufhört, und enthebt den Kranken jeder Gefahr der Intoxication.

Bredt<sup>4)</sup> machte weitere Mittheilungen über seine Untersuchungen zur Feststellung der *Constitution des Kamphers*.

E. Beckmann<sup>5)</sup> berichtete über neuere Untersuchungen des von ihm vor Jahren bei der Reduction des Kamphers entdeckten und als *Camphorpinakon* ( $C_{20}H_{34}O_2$ ) bezeichneten Körpers.

Die *Verfälschung des Cassia-Oeles mit Colophonium*, welche

1) d. Pharm. Ztg. 1896.

2) Ebenda 1896. No. 28.

3) Journ. Pharm. Chim. (6) t I, p. 70 (No. 133).

4) Ann. d. Chem.

292. 55.

Ebenda 292. 1.

Schimmel u. Co. durch ihr energisches Vorgehen während der letzten Jahre völlig unterdrückt hatten, ist im Ursprungslande neuerdings wieder zur Regel geworden. Wie aus einer tabellari-schen Zusammenstellung einer Reihe von Untersuchungen dieses Oeles hervorgeht, hatten nur 6 Cassia-Oele einen Aldehydgehalt von über 75 %, 3 einen solchen von 70—75 %. Von den übrigen 9 Oelen enthielten 3 Colophonium und Petroleum (eines ausserdem noch Spiritus). In zweien wurde Gurjunbalsam oder Cedernholz-Oel und Alkohol nachgewiesen <sup>1)</sup>.

Das flüchtige Oel von *Cicuta maculata*, der Species, die in Nordamerika unsere *Cicuta virosa* ersetzt, besteht nach den im chemischen Laboratorium des Philadelphia College of Pharmacy ausgeführten Untersuchungen von Stroup <sup>2)</sup> hauptsächlich aus zwei Terpenen, die bei 177,5° und 179,5° sieden, ausserdem wurden in kleinen Portionen zwei bei 181° und 185° siedende Terpene erhalten, und auch eine Anzahl anderer kleiner Fraktionen entsprachen den physikalischen Eigenschaften der Terpene von der allgemeinen Formel  $C_{10}H_{18}$ . Das Oel und die einzelnen Terpene lösen sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Benzin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser und Glycerin.

**Cumarin.** Cumarin hat die angenehme Eigenschaft, sich fast in allen anwendbaren Flüssigkeiten zu lösen. Wasser, Sprit, Aether, Glycerin, Vaseline, fettes Oel, thierische Fette nehmen es in grösserem oder geringerem Verhältniss auf. In Anbetracht der Wichtigkeit, welche die genaue Kenntniss der Löslichkeit für die praktische Verwendung des Cumarins in Alkohol und Wasser hat, haben Schimmel u. Co. <sup>3)</sup> darüber genaue Versuche angestellt.

Es lösen:

100 Theile Alkohol	bei 0° C.	bei 16—17° C.	bei 29—30° C.
von 90 Volumen-%.	7,1 Theile	13,7 Theile	42,5 Theile
" 80 "	6,0 "	12,3 "	38,3 "
" 70 "	4,4 "	9,1 "	26,0 "
" 60 "	3,2 "	6,0 "	16,0 "
" 50 "	1,7 "	3,4 "	8,9 "
" 40 "	0,7 "	1,5 "	3,9 "
" 30 "	0,3 "	0,6 "	1,7 "
" 20 "	0,2 "	0,4 "	0,8 "
" 10 "	0,15 "	0,25 "	0,5 "
100 Theile Wasser	0,12 "	0,18 "	0,27 "

Um jede Ausscheidung von Cumarin aus der Lösung bei et-waigem Rückgang der Temperatur zu vermeiden, empfiehlt es

1) Bericht v. Schimmel u. Co. 1896, Apr. 12 u. 13.  
Journ. of Pharm. 1896, p. 242.

3) Ber. 1896, Okt. S. 100.

2) Amer.

sich, das in vorstehender Tabelle genannte Maximal-Quantum nicht voll anzuwenden. Nimmt man das bei 0° C. lösliche Quantum Cumarin als Norm, so ist man sicher, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Ausscheidung nicht stattfindet. An Stelle der Toncobohnen-Infusion ist die spirituöse Lösung von Cumarin zu setzen. Hat man die Infusion früher aus 250 g Toncobohnen und 1 Kilo Spirit bereitete, so würde diese Infusion durch einfache Auflösung von 4 g Cumarin in 1 Kilo 90 %igem Spirit vollständig ersetzt werden. Der Cumarin-Gehalt bester Toncobohnen ist mit 1½ % angenommen.

*Cumin-Oel.* L. J. Wolpian<sup>1)</sup> führte den Nachweis, dass das im Cumin-Oel enthaltene Cymol als Para-Methyl-Isopropyl-Benzol anzusehen ist, dass es sich also weder vom Kampher-Cymol noch von den bisher in ätherischen Oelen aufgefundenen Cymolen unterscheidet. Bei der Untersuchung des den Cuminaldehyd und das Cymol begleitenden, bei 157—158° siedenden Terpens kam der Verfasser zu keinem positiven Resultat. Es gelang ihm weder ein festes Chlorhydrat, noch ein festes Bromid, noch eine krystallinische Nitrosochloridverbindung zu erhalten, woraus er schliesst, dass ein neues Terpen vorliege, für welches er den Namen Hydrocuminen vorschlägt. Die Litteratur der letzten zehn Jahre hat verschiedentlich gezeigt, wie sich die vermeintliche Entdeckung neuer Terpene später als irrthümlich herausstellt, und wie vorsichtig dabei zu Werke gegangen werden muss. Sch. u. Co. sind in diesem Falle der Ansicht, dass die in der Arbeit aufgeführten Gründe nicht hinreichen, um die Annahme eines neuen Terpens im Cumin-Oel zu rechtfertigen.

*Cypressen-Oel* leistet vorzügliche Dienste in der Keuchhusten-Therapie. Man zerstäubt es entweder im Krankenzimmer oder giebt einige Tropfen auf das Kopfkissen des kleinen Patienten, damit derselbe den Dunst continuirlich einathmet. Schon nach kurzer Zeit tritt bedeutende Linderung des Hustenreizes ein<sup>2)</sup>.

*Terpenfreies Dillöl.* Das spezifische Gewicht beträgt bei 19° C. 1,0294. In der Litteratur ist mehrfach zu finden, das Dillöl bestehe aus etwa 10 % eines Terpens C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> vom Siedepunkt 155 bis 160° C., 60 % eines bei 170—175° C. siedenden mit Limonen identischen Terpens C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> und 30 % Carvol C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Es könnte sich bei terpenfreiem Dillöl daher nur um Carvol handeln, welches aber nach Flückiger bei 18,75° C. eine Dichte von 0,960 besitzt. Dass das terpenfreie Dillöl indess nicht Carvol sein kann, lehrt schon seine Dichte, das Dillöl muss vielmehr noch andere Componenten haben, als bisher angenommen worden ist<sup>3)</sup>.

*Dill-Oel.* Auf Anregung von Schimmel u. Co. untersuchten

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, 97 u. f.; d. Ber. von Schimmel u. Co. 1896, Okt. 8. 19.

2) Ber. v. Schimmel u. Co. 1896, Okt. 19.

3) Ber. v. Haensel; d. Pharm. Ztg. 1896, 271.

A. Ciamician und P. Silber<sup>1)</sup> einen Körper, welchen Sch. u. Co. schon früher im Dill-Oel aus ostindischem Dillsamen gefunden hatten.

*Elemi-Oel.* Bei der Darstellung eines grösseren Postens Elemi-Oel wurde von Schimmel u. Co.<sup>2)</sup> zum ersten Male ein Oelanthheil wahrgenommen, der schwerer als Wasser war. Getrennt aufgefangen, wurde er der Destillation im Vacuum unterworfen, wo er bis 10 mm Druck zwischen 153° und 163° überging. Bei Weitem die Hauptmenge wurde von 160—161° aufgefangen. Diese Fraction siedete bei gewöhnlichem Luftdruck bei 279 bei 280°, verhielt sich gegen polarisirtes Licht inactiv und besass ein spec. Gew. von 1,043 bei 15°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde aus dieser Fraction eine bei 170° schmelzende Säure erhalten, deren ziemlich lichtbeständiges, durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigtes Silbersalz analysirt wurde:

0,2508 g Silbersalz gab 0,0742 g Silber = 29,58 %

*Essenzen, messinaer und calabreser. Bergamottöl.* Durch von Seiten der Firma Sch. u. Co. an Ort und Stelle (an der Südküste von Calabrien) ausgeführte Untersuchungen geht hervor, dass der Estergehalt des Bergamottöles mit der Reife der verarbeiteten Früchte zunimmt. Die Pressung geschieht ausschliesslich mit Maschinen, die allerdings viel gründlicher arbeiten, als man es mit der Hand im Stande wäre. Letztere Arbeitsweise soll bei Bergamottöl überhaupt so gut wie gar nicht mehr in Frage kommen, da die Verluste zu gross sind und die Oelgewinnung zu viel Zeit erfordert. Handgepresstes Oel im praktischen Sinne des Wortes giebt es daher überhaupt nur in ganz geringen Quantitäten. Die Schale der Bergamotte ist dünn und zäh wie Leder, im Gegensatz zu Citronen und Orangen, bei denen sie schwammige Consistenz hat. Persönlich vorgenommene Pressversuche zeigten, dass es nicht möglich ist, mit der Hand das Oel auch nur annähernd so gründlich auszupressen wie mit der Maschine. Nur diejenigen Früchte, welche nicht kugelförmig sind, sondern die Form von Citronen haben und sich in Folge dessen für die Maschine, welche nur auf runde Früchte eingerichtet ist, nicht eignen, werden zerschnitten und nach Art der Citronen mit der Hand gepresst. Aus den Filtrirresten und denjenigen Früchten, die selbst zur Handpressung nicht gut genug sind, wird das Oel durch Destillation gewonnen. Dieses Oel ist natürlich minderwerthig, doch werden grössere Quantitäten davon nach Amerika exportirt. Eine Probe, welche untersucht wurde, ergab den frappirend geringen Estergehalt von nur 5,1 %. Für die Hauptmasse der diesjährigen Gewinnung kann ein Gehalt von ca. 37 % Linallylacetat als Durchschnitt gelten. Dem Bericht ist eine Karte von Calabrien und Sicilien beigegeben, in welche die Fabrikations-

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 1896, 1799; d. Ber. v. Sch. u. Co. 1896, Okt. p. 20.

2) Ebenda 1896, Okt. S. 95.

gebiete der Orangen-, Citronen- und Bergamott-Essenz bunt eingetragen sind; aus derselben ist zu ersehen, dass Bergamottbäume (*Citrus Bergamia* Risso) merkwürdigerweise auf Sicilien nicht vorkommen. Als Bergamottöl „Schimmel u. Co.“ bringt diese Firma ein concentrirtes Bergamottöl mit einem garantirten Gehalt von 80 % Linalylacetat, also doppelt so viel als im gewöhnlichen Oel, in den Handel<sup>1)</sup>.

*Citronenöl.* Die Fabrikation des Citronenöles wird im Allgemeinen auf drei verschiedene Arten betrieben: 1. Spugna-Process. Der alte Schwammprocess, wie ihn Flückiger im Archiv d. Pharm. III, Bd. 27, S. 1065 beschrieben hat. 2. Scorzetta-Process. Hierbei wird die Frucht quer in zwei Hälften zerschnitten; den Inhalt entfernt man mit einer Art Löffel und die beiden Schalenhälften werden alsdann unter fortwährendem Drehen in der Hand von allen Seiten auf den Schwamm gepresst. Diese Gewinnungsart hat den Vortheil, dass die so bearbeiteten Schalen nicht zerbrechen, sondern das ursprüngliche Ansehen behalten und als sogen. Salato eingesalzen exportirt werden können. Ausserdem bleibt der ganze innere Theil der Frucht intakt und kann erschöpfender auf Citronensaft verarbeitet werden als dies bei den auf die Spugna-Methode behandelten Fruchtschnitten möglich ist. Letztere sind nach erfolgter doppelter Pressung auf Oel und Saft nur noch als Viehfutter verwendbar. 3. Machina. Wenn von den Fabrikationsarten gesprochen wird, darf auch die Verarbeitung der Früchte durch eine sehr sinnreich construirte, ziemlich complicirte, aber vorzüglich arbeitende Maschine, wie sie in Nizza di Sicilia, Mascali und Tremestieri in Thätigkeit ist, nicht unerwähnt bleiben. Nach Aussage von Sachverständigen soll sich jedoch der Betrieb aus verschiedenen Gründen nicht lohnen und sowohl Ausbeute wie Qualität des erzeugten Oeles viel zu wünschen übrig lassen. Die Zukunft wird lehren, ob diese Maschine wirklich sich als realisirtes Ideal des Essenzenfabrikanten bewährt oder ob sie, wie so viele ihrer Vorgängerinnen wieder der Vergessenheit anheimfällt. Constante Unterschiede im Drehungsvermögen von „Hand“- und „Maschinen“-Oel liessen sich an den persönlich genommenen Mustern nicht feststellen. Erwähnung verdient ferner die Thatsache, dass auch auf den in Calabrien zur Fabrikation von Bergamottöl dienenden und eigens zu diesem Zwecke construirten bekannten Maschinen nach Beendigung der Bergamottöl-Fabrikation gelegentlich Citronen bearbeitet werden. Die auf diese Weise erhaltenen Oele zeigen fast durchgehend eine grünliche Färbung und stechen auch im Geruch gegen die handgepressten Qualitäten nachtheilig ab.

Die Bemühungen, eine Methode zur genauen quantitativen Bestimmung des Citralgehalts im Citronenöl aufzufinden, haben noch zu keinem befriedigenden Ergebniss geführt. Wegen des

---

1) Ber. v. Sch. u. Co. 1890, April.

geringen Gehalts an Citral im Citronenöl müsste die Methode von ausserordentlicher Schärfe und Genauigkeit sein <sup>1)</sup>).

Eine ausführliche Zusammenstellung der von ihnen aufgestellten *Untersuchungsmethoden für messinaer und calabreser Essenzen* veröffentlichten Schimmel u. Co. <sup>2)</sup> 1. *Bergamott-Oel*. Specificisches Gewicht. Wie bei der Untersuchung eines jeden ätherischen Oeles, sollte, da die meisten Verfälschungen eine Aenderung des specifischen Gewichts zur Folge haben, auch bei Bergamott-Oel mit der Bestimmung desselben begonnen werden. Aus der Art der Veränderung lassen sich häufig direct Schlüsse auf das Verfälschungsmittel ziehen. Beim Bergamott-Oel sind die Verhältnisse insofern günstig, als das specifische Gewicht reiner Oele ziemlich constant ist und weder unter 0,882, noch über 0,886 liegt. Oele mit einem abweichenden specifischen Gewicht sind verdächtig und müssen auf das Genaueste weiter untersucht werden. Zu erwähnen ist, dass Terpentin-Oel, Citronen-Oel, Pomeranzen-Oel, Alcohol, sowie destillirtes Bergamott-Oel das specifische Gewicht verringern, während fettes Oel, Cedernholz-Oel, Gurjunbalsam-Oel dasselbe erhöhen. Drehungsvermögen. Die Polarisation ist zwar bei Bergamott-Oel nicht von derselben Wichtigkeit wie bei Citronen- und Pomeranzen-Oel, doch sollte sie, wenn möglich, auch ausgeführt werden, da durch dieselbe die Resultate der übrigen Untersuchungen ergänzt und bestätigt werden. Wegen der dunkeln Farbe des Oeles verbietet sich in der Regel der Gebrauch des sonst üblichen 100 mm langen Rohres; man bedient sich daher eines solchen von 20 mm Länge. Die Abweichungen, die reine Oele im Drehungswinkel von einander zeigen, sind bedeutend grösser, als die beim specifischen Gewicht beobachteten Schwankungen. Man muss als normal alle Oele bezeichnen, die eine Drehung (auf 100 mm Röhrenlänge berechnet) von + 8° bis + 20° bei einer Temperatur von 15 bis 20° aufweisen. Der Einfluss von Verfälschungen äussert sich in der Weise, dass Citronen-Oel, Pomeranzen-Oel, sowie destillirtes Bergamott-Oel die Drehung erhöhen, während Terpentin-Oel, Cedernholz-Oel, fettes Oel und Spiritus dieselbe erniedrigen, bei Gegenwart sehr grosser Mengen der erstgenannten sogar in Linksdrehung umkehren. Löslichkeit in Alcohol. Die Löslichkeitsprobe erfreut sich bei der Prüfung ätherischer Oele wegen leichter Ausführbarkeit und geringem Materialverbrauch grosser Beliebtheit, ist jedoch nicht bei allen Oelen mit gleichem Erfolge anwendbar. Sie dient hauptsächlich dazu, schwerer lösliche Oele, wie Terpentin-Oel, Cedernholz-Oel, Gurjunbalsam-Oel, so wie fettes Oel in leichter löslichen Oelen nachzuweisen. Bei Bergamott-Oel giebt die Löslichkeitsbestimmung nur geringe Garantien und liefert nur bei ganz groben Verfälschungen gute Resultate. Man verwendet zur Prüfung sowohl 90 volumprocentigen als auch 80 %igen Alcohol. Bei reinem Bergamott-Oel ist von 90 %igem Alcohol etwa  $\frac{1}{2}$  Theil zur Herstellung

1) Ber. v. Sch. u. Co. 1896, April.

2) Ber. 1896, Okt. S. 26 u. f.

einer klaren Lösung erforderlich, die auch bei weiterem Zusatz von Alkohol derselben Stärke nicht getrübt wird. Diese Probe ist nicht sehr scharf, da geringere Verfälschungen, durch specifisches Gewicht und Polarisationsapparat erkennbar, durch sie nicht angezeigt werden. In 80 %igem Alkohol lösen sich nicht alle reinen Oele klar auf. Viele und besonders solche mit hohem Estergehalt geben oft trübe Mischungen, aus denen sich beim Stehen Fetttropfchen auf dem Boden des Gefäßes abscheiden. Der Grund für diese Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt, aber vermuthlich in den wachsartigen Bestandtheilen, die durch das Pressen aus den Schalen in das Oel gelangen, zu finden. Löst sich Bergamott-Oel in 80 %igem Alkohol klar auf, so kann es als frei von fettem Oel, Terpentin-Oel und Pomeranzenschalen-Oel etc. angesehen werden. Löst es sich jedoch nicht, so kann die Trübung entweder von einem Verfälschungsmittel herrühren, oder sie wird durch die wachsartigen Körper veranlasst. Um dies zu ermitteln, muss eine quantitative Bestimmung des Verdampfungsrückstandes vorgenommen werden. Verdampfungsrückstand. Wie oben ausgeführt, enthält Bergamott-Oel eine gewisse Menge concreter Bestandtheile gelöst, die sich bei längerem Stehen zum Theil absetzen und eine halb crystallinische, halb schmierige Masse bilden. Diese besteht hauptsächlich aus Bergapten  $C_{15}H_{25}O_2(OCH_3)$ . Ein Theil dieses Bergaptens bleibt in dem Oele gelöst und kann durch Verdunsten der flüchtigen Bestandtheile quantitativ bestimmt werden. Der Verdampfungsrückstand beträgt bei normalen Oelen 5—6 %. Etwa zugesetztes fettes Oel bleibt vollständig im Rückstande. Zur Ausführung der Bestimmung wägt man ungefähr 5 g Oel (auf 1 Centigramm genau gewogen) in einem Glas- oder Porzellanschälchen ab und lässt es auf dem Wasserbade verdunsten, bis das Zurückbleibende jeden Geruch nach Bergamott-Oel verloren hat. Nach dem Erkalten wägt man das vorher tarirte Schälchen mit dem Rückstand. Beträgt dieser mehr als 6 % des angewandten Oeles, so ist fettes Oel zugegen. Jedes % desselben drückt sich als Zunahme um 1 % aus. Bei einem mit 5 % Oliven-Oel versetzten Bergamott-Oel wird man also beispielsweise einen Rückstand von 10—11 % finden. Bei den mit Terpentin-Oel, Pomeranzen-Oel oder destillirtem Bergamott-Oel verfälschten Oelen wird der Rückstand unter Umständen erheblich weniger als 5 oder 6 % betragen. Die Rückstandsbestimmung ist von besonderer Wichtigkeit, weil fettes Oel eine hohe Verseifungszahl giebt und infolgedessen leicht Irrthümer vorkommen können. Es ist daher nothwendig, in allen den Fällen, wo sich das Oel nicht klar in 80 %igem Alkohol auflöst, eine Rückstandsbestimmung vorzunehmen.

Esterbestimmung. Am wichtigsten bei Untersuchung des Bergamott-Oeles ist ohne Zweifel die Estergehaltsbestimmung, denn sie giebt nicht nur Aufschluss über die meisten Verfälschungen, sondern auch über die Qualität und den Handelswerth des Oeles. Wie vor Jahren von Sch. u. Co. festgestellt wurde,



bildet den wesentlichsten Bestandtheil des Bergamott-Oeles der Essigester des Linalools, das Linalylacetat  $C_{10}H_{17}OCH_3CO$ . Dieser Körper ist so charakteristisch für das Oel, dass der Werth des Bergamott-Oeles proportional zu seinem Gehalt an Linalylacetat ist. Von zwei Oelen ist dasjenige das werthvollere und ergiebigere, welches den höheren Estergehalt aufweist. Da der Gehalt an Linalylacetat im Bergamott-Oel jedoch von der Reife der verarbeiteten Früchte abhängt und auch in den einzelnen Jahren ein verschiedener sein kann, so kann man einen bestimmten ein für allemal gültigen Minimalgehalt an Ester nicht fordern. In dem verflossenen Jahre zeigten die Oele keinen höheren Durchschnitt als 36 % Ester, während die früheren Jahrgänge durchschnittlich 38 bis 40 % enthielten. Ferner besitzen die beim Beginn der Ernte aus minder reifen Früchten gewonnenen Oele weniger Linalylacetat (bis herunter zu 30 %). Mit zunehmender Reife steigt der Estergehalt, demnach ist das aus reifen Früchten gepresste Oel das beste.

**Ausführung der Esterbestimmung.** Man wägt ungefähr 2 g Bergamott-Oel (auf 1 Centigramm genau) in einem weithalsigen, 100 cc haltenden Kölbohen ab, fügt 10 cc<sup>1)</sup> alkoholische  $\frac{1}{2}$  Normal Kalilauge hinzu und verschliesst mit einem durchbohrten Stopfen, in welchem ein etwa 1 m langes, als Rückflusskühler dienendes Rohr eingefügt ist. Dann erhitzt man etwa eine  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und titrirt nach Zusatz von etwas alkoholischer Phenolphthaleinlösung das überschüssige Kali mit  $\frac{1}{2}$  Normal Schwefelsäure zurück. Die dabei in Betracht kommende Reaction verläuft nach der Gleichung:  $C_{10}H_{17}OCH_3CO + KOH = C_{10}H_{17}OH + CH_3COOK$   
Linalylacetat      Kali      Linalool      Kaliumacetat.  
Da das Moleculargewicht des Linalylacetats 196 beträgt, so wird der Procentgehalt an Ester  $x$  durch folgende Formel berechnet:

$$x = \frac{19,6 \cdot \frac{y}{2}}{g}$$

Hierbei wird durch  $y$  die verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{2}$  Normal Kalilauge und durch  $g$  das Gewicht des zur Verseifung verwendeten Oeles in Grammen bezeichnet.

Die Verseifung in einem geschlossenen Gefäss unter Druck vorzunehmen, wie dies früher bisweilen geschah, empfiehlt sich nicht, da hierbei, wie Sch. u. Co.<sup>2)</sup> bewiesen haben, um mehrere Procente zu hohe Zahlen erhalten werden. Was die zur Verseifung nothwendige Zeit betrifft, so fanden Sch. u. Co., dass schon nach zehn Minuten die Verseifung beendet ist, dass aber auch ein zwei Stunden andauerndes Erhitzen ohne schädlichen Einfluss ist.

1) Kommt eine grössere Menge Bergamott-Oel zur Anwendung, so muss natürlich auch dementsprechend mehr Kalilauge genommen werden.

2) Bericht 1895, Oct., S. 15–16.

Einfluss des Lagerens auf den Estergehalt. Es ist vielfach die Ansicht verbreitet, dass der Geruch des Bergamott-Oeles bei längerem Lager an Intensität und Feinheit verliert. Sch. u. Co. haben festgestellt, dass unter normalen Verhältnissen sich der Gehalt an Linalylacetat nicht verändert. Die Analyse eines und desselben Oeles, zu verschiedenen Zeiten ausgeführt, gab ganz gleiche Zahlen.

II. *Citronen-Oel*. Specifisches Gewicht. Dasselbe liegt bei 15° zwischen 0,858 und 0,861. Die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel, Terpentin-Oel sowie Gemische von Terpentin-Oel und Pomeranzen-Oel, bewirken bei Citronen-Oel nur eine geringe Veränderung des specifischen Gewichts und können infolgedessen nicht mit Sicherheit erkannt werden. Trotzdem soll man seine Bestimmung niemals unterlassen, da man durch dieselbe auf den häufig beobachteten Zusatz von Alkohol aufmerksam wird.

Drehungsvermögen. Von ungleich grösserem Werth als die Feststellung des specifischen Gewichts ist die Bestimmung des Rotationsvermögens. Dieses schwankt, wie Sch. u. Co. sich durch eigene Beobachtungen in Sicilien und Calabrien überzeugten, von + 59° bis + 67°. Von + 64° bis + 67° polarisirende Oele kommen nur in einzelnen Gegenden vor, sodass man im Allgemeinen das Drehungsvermögen als zwischen + 59° und + 64° (100 mm Rohr) liegend annehmen kann. Das gemeinste Verfälschungsmittel, Terpentin-Oel, dreht je nach seiner Herkunft entweder schwach rechts oder links, es wird daher in jedem Falle den Drehungswinkel verkleinern, und zwar proportional zu seiner Menge. Mit Terpentin-Oel verfälschtes Citronen-Oel ist durch den Polarisations-Apparat leicht und sicher zu erkennen. Complicirter wird die Untersuchung, wenn dem Citronen-Oel ein Gemisch von Pomeranzen-Oel und Terpentin-Oel mit demselben Drehungswinkel wie Citronen-Oel zugesetzt wurde. Zu bemerken ist, dass diese Verfälschungsart nur bei entsprechend niedrigem Preisstand des Pomeranzen-Oeles möglich ist.

Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen<sup>1)</sup>.

Nachweis von Terpentin-Oel neben Pomeranzen-Oel. Die Methode beruht auf folgenden Erwägungen: Da Terpentin-Oel hauptsächlich aus dem um 158° siedenden Kohlenwasserstoff Pinen besteht, Citronen-Oel aber nur geringe Mengen unter 175° siedender Bestandtheile enthält, so wird bei der fractionirten Destillation eines mit Terpentin-Oel verfälschten Citronen-Oeles die Destillation bei einer niedrigeren Temperatur beginnen und es wird sich das Pinen hauptsächlich in den zuerst übergehenden Antheilen finden und nachweisen lassen. Eine vollständige Trennung des Pinen von den übrigen Bestandtheilen ist jedoch selbst bei häufig wiederholter Fractionirung nicht möglich, aber auch nicht nothwendig, da man es trotzdem sicher nachweisen kann. Neben

---

1) Dieser Bericht 1895, S. 365.

dem chemischen Weg kann zum Nachweis der Verfälschung wiederum der Polarisations-Apparat dienen. Denn da sich das Pinen hauptsächlich in den ersten Antheilen des Destillats findet, so müssen wegen des geringeren, resp. entgegengesetzten Rotationsvermögens dieses Terpens, diese Antheile auch eine geringere Drehung aufweisen. Nun zeigt zwar die erste Fraction von reinem Citronen-Oel an sich schon eine geringere Drehung als das Oel selbst, allein die Differenzen sind bedeutend kleiner als bei einem mit Terpentin-Oel verfälschten Oele.

Es empfiehlt sich aber bei Anwendung dieser Methode ein nachweislich reines Oel zur Hand zu haben. Wenn dann unter ganz gleichen Verhältnissen die Destillation vorgenommen wird, so werden die Differenzen zwischen reinem und verfälschtem Oel so gross sein, dass letzteres leicht und sicher erkannt werden kann.

Löslichkeitsbestimmung. Da Citronen-Oel zu den in Alkohol schwer löslichen Oelen gehört, so ist die Bestimmung der Löslichkeit zwecklos.

Bestimmung des Citrals im Citronen-Oel. Die von Henry Garnett<sup>1)</sup> angegebene Methode haben Sch. u. Co. einer Nachprüfung unterworfen, haben aber keine brauchbaren Resultate mit derselben erzielt.

III. *Pomeranzen-Oel*. Specifisches Gewicht. Die Dichte des Pomeranzen-Oeles beträgt bei 15° 0,848—0,852. Sie wird nur wenig verändert, wenn Terpentin-Oel oder Citronen-Oel, beträchtlich jedoch, wenn Spiritus dem Oele zugesetzt ist.

Drehungsvermögen. Wegen seines hohen Gehaltes an Limonen besitzt Pomeranzen-Oel von allen ätherischen Oelen das stärkste Rotationsvermögen. Alle Oele, die dem Pomeranzen-Oel in betrügerischer Absicht beigemischt werden, setzen dessen Rotationsvermögen herab. Es ist deshalb nur äusserst schwierig so zu verfälschen, dass es nicht sofort durch den Polarisationsapparat festgestellt werden könnte. Das Drehungsvermögen wird am stärksten durch Terpentin-Oel, weniger durch Citronen-Oel beeinflusst. Es liegt bei normalem Oel zwischen + 96° und + 98° bei 20°. (Beim Bitter Pomeranzen-Oel scheint die Drehung manchmal weniger hoch zu sein, wenigstens beobachteten Sch. u. Co. Oele, die + 92° polarisirten und bei denen Verfälschungen nicht nachweisbar waren. Andere Bittere Pomeranzen-Oele unterschieden sich im Drehungsvermögen nicht von süssen Oelen.)

Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen. Noch stärker als bei Citronen-Oel ändert sich die Drehung von Pomeranzen-Oel bei Temperaturschwankungen. Die Grösse des Einflusses haben Sch. u. Co. ebenfalls untersucht und gefunden, dass die Differenz im Drehungswinkel für einen Grad Temperaturunterschied von 10° bis 20° 14,5 Minuten, von 20° bis 30° 13,2 Minuten ausmacht. Es ist daher, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, unbedingt nothwendig, die ermittelte Drehung auf eine

1) Chem. and Drugg. 1896, p. 599; Ber. v. Sch. u. Co. 1896, Okt, p. 82 u. f.

Temperatur von 20° umzurechnen. Man hat hierzu, wenn bei einer unter 20° liegenden Temperatur polarisirt wurde, für jeden Temperaturgrad 14,5 Minuten von dem gefundenen Werthe abzuziehen, bei Ausführung der Untersuchung bei einer über 20° liegenden Temperatur, 13,2 Minuten hinzuzuzählen, um den Drehungswinkel für + 20° zu finden.

**Destillationsverfahren.** Handelt es sich darum, den Nachweis zu führen, ob Pomeranzen-Oel mit Terpentin-Oel verfälscht ist, so ist zur Untersuchung ein etwas grösseres Quantum Material nothwendig, das man unter Benutzung eines Dephlegmators wiederholt der fractionirten Destillation unterwirft. Es wird sich in den zuerst übergehenden Antheilen das Pinen des Terpentin-Oeles entweder durch seinen viel niedrigeren Siedepunct und durch sein Rotationsvermögen (stark linksdrehend bei französischem, schwach rechtsdrehend bei amerikanischem Terpentin-Oel) nachweisen lassen. Sollte ein solcher Beweis noch nicht für genügend angesehen werden, so muss das Pinennitrosochlorid und aus diesem eine der charakteristischen Basen, Pinennitrolbenzylamin oder Pinennitrolpiperidin, dargestellt werden.

**Löslichkeitsprobe.** Eine solche ist bei Pomeranzen-Oel aus denselben Gründen, wie bei Citronen-Oel, unbrauchbar.

**Fenchel-Oel.** Japanischer Fenchel wurde von John C. Umney<sup>1)</sup> destillirt und eine Oelausbeute von 2,7% erhalten. Das specifische Gewicht wurde zu 0,9754 bei 15° ermittelt. Die Drehung betrug 15,5 (soll wohl heissen + 15,5°) bei 100 mm. Der Erstarrungspunct lag bei - 7° (vermuthlich + 7°, da Umney von einem hohen Anetholgehalt spricht). Bei der Destillation gingen über: Unter 220° 26%, von 220 bis 225° 32%, von 225 bis 230° 34%. Rückstand 8%.

**Hundefenchelöl,** aus *Euphorbium foeniculaceum* gewonnen, hat ein spec. Gew. von 0,935 und einen aromatischen, scharff pfefferartigen, dem Fenchel durchaus unähnlichen Geruch<sup>2)</sup>.

**Eucalyptol (Cineol).** Die physikalischen Eigenschaften müssen bei diesem Product besonders berücksichtigt werden, denn es befinden sich im Handel Präparate, die die Bezeichnung Eucalyptol nicht verdienen. Reines Eucalyptol bildet eine farblose Flüssigkeit mit charakteristisch-aromatischem, kampherartigem Geruch. Das spec. Gew. ist 0,930 bei 15° C., der Siedep. 176—177°. Es ist optisch inactiv. Wenn es einer Temperatur von einigen Graden unter 0° C. ausgesetzt oder in ein Kältegemisch gestellt wird, erstarrt es zu einer festen Masse von farblosen, nadelförmigen Crystallen, die bei - 1° C. wieder flüssig wird<sup>3)</sup>.

**Geraniol aus Citronell-Oel** (D. R.-P. No. 76435). Zur Charakterisirung minderwertiger Producte sei hier hervorgehoben, dass reines Geraniol eine farblose Flüssigkeit von schönem rosenartigen Geruch ist. Es ist optisch inactiv, sein specifisches Gewicht ist

1) Pharm. Journal 57, 91; d. Ber. v. Sch. u. Co. 1896, Okt., S. 41.

2) Ebenda 1896, Apr.

3) Ebenda 1896, Okt., S. 101.

bei 15° 0,882—0,885, der Siedepunkt liegt bei 230°. Es ist leicht löslich in Alkohol, selbst in verdünntem. 1 Volumtheil Geraniol giebt mit 12—15 Volumtheilen 50%igen Alkohols eine vollkommen klare Lösung. Das Geraniol oxydirt sich an der Luft ausserordentlich leicht. Specifisches Gewicht und Siedepunkt werden dadurch erhöht. Es ist nothwendig, dasselbe in fest verschlossenen, möglichst gefüllten Flaschen an einem kühlen Ort aufzubewahren<sup>1)</sup>.

*Geranylacetat* (D. R.-Patent No. 80711). Diese Verbindung ist eine fast farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem, an Bergamott, Lavendel und Petitgrains erinnernden Wohlgeruch, der aber gleichzeitig etwas charakteristisch Neues hat. Das Product ist ausserordentlich brauchbar in der Parfümerie und wird auch ziemlich stark verwendet. Das Geranylacetat ist leicht löslich in Alkohol, Aether etc.<sup>2)</sup>.

*Filixöl. Oleum Filicis maris aethereum.* Die physiologische Wirkung des Filixöles, welchem neben der Filixsäure ein wesentlicher Antheil an der wurmtreibenden Wirkung des *Aspidium filix mas* zukommt, gleicht vollkommen der des Terpentinoles; das ätherische Filixöl wird ferner von höheren Thieren sehr gut vertragen. Es dürfte sich daher empfehlen, dieses Präparat zu klinischen Zwecken zu verwenden<sup>3)</sup>.

*Frejaröl.* Das rohe Frejaröl ist von gelber Farbe, dickflüssig und enthält ein Harz, welches als Rückstand bei der Rectification gewonnen worden ist, in ziemlicher Menge. Der Verlust bei der Rectification ist in Folge dessen gross und übersteigt 20% des rohen Oeles. Im rectificirten Zustande ist das Oel wasserhell. Das specifische Gewicht des rohen Oeles beträgt 0,9295, das des rectificirten 0,9065 bei 15° C. Wie alle Holzöle ertheilt das Frejaröl einen sehr beständigen Geruch und wird aus diesem Grunde in der Seifenfabrikation gute Dienste leisten. Der Preis ist kein hoher und es steht der technischen Verwendung des Frejaröles nichts im Wege.

*Jasminöl, synthetisches* ist in den Riechstoffen der frischen Jasminblüthe (*Jasminum grandiflorum*, einer durch Cultur veredelten Abart von *J. odoratissimum* L.) nachgebildet und sowohl in der chemischen Zusammensetzung, wie auch in den Eigenschaften mit demselben identisch<sup>4)</sup>.

*Indigoblätteröl.* Das Oel der Blätter von *Indigofera galegoides* enthält, wenn die Blätter frisch destillirt werden, neben Benzaldehyd und Blausäure, ganz geringe Mengen eines die Jodoformreaction gebenden Körpers (Aethylalkohol?) und Methylalkohol. Wurden die Blätter vor der Destillation 24 Stunden in Wasser von 50° digerirt, so enthielt der Vorlauf neben Methylalkohol grössere Mengen Aethylalkohol<sup>5)</sup>.

Eine Methode, welche die genaue Bestimmung des Carbons

1) Bericht v. Schimmel u. Co. 1896, Okt., S. 101.

2) Ber. v. E.

Merck; d. Pharm. Centralh. 1896.

3) Ber. v. Haensel 1896; d. Pharm.

Centralh.

4) Ber. v. Sch. u. Co., April 1896.

5) Ebenda April.

im Kümmelöl ermöglicht, ist von Kremers und Schreiner<sup>1)</sup> empfohlen worden. Nachdem die Verfasser in ihrer Arbeit die bisher zu quantitativen Bestimmungen herangezogenen Methoden — fractionirte Destillation, Abscheidung des Carvons als Schwefelwasserstoff-Verbindung, Jodabsorption nach Hübl, Bestimmung des specifischen Gewichts und des Drehungsvermögens, Ermittlung des vom Carvon gebundenen Phenylhydracins — einer Kritik unterzogen haben und zu dem Schlusse gelangt sind, dass aus verschiedenen Gründen keine dieser Methoden brauchbare Werthe liefert, geben sie eine Beschreibung ihres Verfahrens, das darauf beruht, dass Carvon als Keton mit Hydroxylamin ein Oxim giebt, während die sonst im Kümmelöle vorhandenen Bestandtheile bei Behandlung mit diesem Reagens unverändert bleiben, und dass das Carvoxim mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig ist, als seine Begleiter. Die Verfasser empfehlen ihre an Gemischen von Carvon und Limonen geprüfte Bestimmungsmethode in folgender Fassung: Zu einer Lösung von 10 g des zu prüfenden Oeles in 25 cc Alkohol bringt man 5 g salzsaures Hydroxylamin (falls ein 50 % übersteigender Gehalt an Carvon vermuthet wird, ist die Menge des Hydroxylamins entsprechend zu vermehren) und 6,5 g Natriumbicarbonat und kocht das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Alsdann werden 25 cc Wasser zugesetzt und der Alkohol, der schon eine grosse Menge Limonen mit fortführt, aus dem Wasserbade abdestillirt; durch den Rückstand treibt man einen Wasserdampfstrom so lange, bis Spuren Carvoxims übergehen. Damit diese für die Bestimmung nicht verloren gehen, müssen die letzten Destillate in Reagensgläsern aufgefangen werden; sobald sich auf dem Destillate Kryställchen zeigen, wird die Destillation unterbrochen, der Inhalt des Reagensglases sorgfältig dem Destillationsrückstand wieder zugeführt und Vorlage und Kühler mit wenig heissem Wasser nachgewaschen. Nach völliger Abkühlung des Destillationsgefässes wird das erstarrte Carvoxim auf einem Filter gesammelt, gewaschen und trocken gesaugt; das von Feuchtigkeit möglichst befreite Oxim wird auf einem tarirten Uhrgläschen eine Stunde lang im Wasserbade getrocknet und gewogen. Dem so erhaltenen Gewicht ist 0,1 g hinzuzurechnen als, wie die Erfahrung gelehrt hat, diejenige Menge Oxim, die sich während des einstündigen Trocknens verflüchtigt. Das gefundene Gewicht des Oxims, multiplicirt mit dem Factor 0,9088, ergiebt den Gehalt an Carvon.

Sch. u. Co. haben sich dieser Methode mit der ganz unwesentlichen Modification, dass der Inhalt des Destillationskolbens sofort nach Beendigung der Destillation quantitativ in ein Becherglas, aus welchem das Oxim sich leichter entfernen lässt, gebracht wurde, bedient, sind aber zu der Ueberzeugung gekommen, dass die so erhaltenen Werthe nicht genau sind. Bei der Prüfung der Methode an Gemischen von reinem, durch die

1) Pharm. Review. Vol. XIV. No. 4 (1896).

Schwefelwasserstoff-Verbindung gereinigten und im Vacuum destillirten Carvon und sorgfältigst bereitetem Limonen ergaben sich Abweichungen zwischen dem wirklichen und dem ermittelten Gehalte bis zu fast 7 %; so ergab eine 50 %ige Mischung nur 43,18 % Carvon, eine 25 %ige Mischung nur 19,36 % Carvon, Eine 12,5 %ige Mischung nur 8,54 % Carvon. Ungenauigkeiten bei dieser Methode sind auch ganz erklärlich, da der Punkt, bei welchem die Destillation abubrechen, schwer zu treffen ist; überdies haben Sch. u. Co. mehrfach Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dass, bevor sich Krystallate auf dem Destillate zeigen, ein oft lange flüssig bleibendes Gemisch von Oxim und nicht erstarrenden Antheilen sich vorfindet, das bei Berührung mit einem Kryställchen nachträglich fest wird, das aber auch sehr wohl für die quantitative Bestimmung verloren gehen kann. Nach ihren Erfahrungen können Sch. u. Co. auch dieser Methode keine grössere Genauigkeit beimesen, als den bereits bekannten.

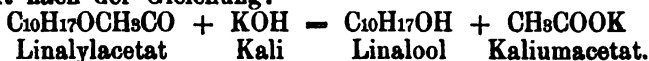
*Lavendel-Oel.* Nach Schimmel u. Co.<sup>1)</sup> besitzt Lavendel-Oel folgende Eigenschaften: Das specifische Gewicht des Lavendel-Oeles liegt zwischen 0,883 und 0,895 bei 15°. Zusätze von Alkohol und Terpentin-Oel erniedrigen dasselbe, während Spik-Oel und Cedernholz-Oel eine Erhöhung verursachen. Drehungsvermögen. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch Lavendel-Oel bei 100 mm Rohrlänge um 4 bis 8° nach links abgelenkt. Von den gebräuchlichen Verfälschungsmitteln erhöhen französisches Terpentin-Oel sowie Cedernholz-Oel die Drehung ziemlich bedeutend, während dieselbe durch Spik-Oel in geringem Maasse vermindert wird. Löslichkeit. Lavendel-Oel ist durch leichte Löslichkeit in 70 %igem Alkohol ausgezeichnet, und zwar sind hiervon etwa 3 Volumina zur Erzielung einer klaren Lösung, die auch bei weiterem Zusatz desselben Lösungsmittels nicht getrübt wird, erforderlich. Beimischungen von Terpentin-Oel und Cedernholz-Oel machen Lavendel-Oel schwerer löslich, während Spik-Oel die Löslichkeit nicht beeinflusst.

*Estergehalt.* Wie vor einigen Jahren v. Sch. u. Co festgestellt wurde, besteht Lavendel-Oel zum grossen Theil aus Linalylacetat (nebst geringeren Mengen Geranylacetat). Wie bei Bergamott-Oel, bedingt auch hier der Gehalt an Ester die Qualität des Oeles. Es ist eine bekannte, unbestrittene Thatsache, dass die aus den höchsten Bergregionen stammenden Oele den feinsten Geruch haben. In Wirklichkeit haben Oele aus solchen Districten häufig einen Estergehalt von 40 % und mehr. Es ist damit der Beweis geliefert, dass der Werth der Esterbestimmung nicht nur ein theoretischer ist, sondern durch die Praxis volle Bestätigung gefunden hat. Der Estergehalt eines guten Lavendelöles soll nicht unter 30 % betragen, die feinsten Oele besitzen jedoch 40 und mehr Procent Linalylacetat.

*Bestimmung des Estergehaltes.* Auf einer technischen Waage

1) Ber. 1896, Okt., S. 50.

werden etwa 2 g des Oeles (auf 1 Centigramm genau) in einem Glaskölbchen von ca. 100 cc Rauminhalt abgewogen, darauf 10 cc alkoholischer Halb-Normal-Kalilauge zugefügt, und nachdem das Kölbchen mit einem 1 m langen, als Rückflusskühler dienenden Glasrohr versehen ist, ungefähr eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Man lässt erkalten, fügt zu dem Kolbeninhalt etwas Wasser und einige Tropfen alkoholischer Phenolphtaleinlösung hinzu, titrirt mit Halb-Normal-Schwefelsäure den vorhandenen Ueberschuss von Lauge zurück und berechnet aus der verbrauchten Menge Kali den Estergehalt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Das Moleculargewicht des Linalylacetats beträgt 196. Der Procentgehalt an Ester  $x$  wird demnach durch folgende Formel berechnet:

$$x = \frac{19,6 \cdot \frac{y}{2}}{g}$$

Hierbei drückt  $y$  die verbrauchten Cubikcentimeter Halb-Normal-Kalilauge und  $g$  das Gewicht des zur Verseifung verwendeten Oeles in Grammen aus.

Das bereits früher von Wreden und Reyher durch trockene Destillation der Kamphersäure in geringer Menge erhaltene *Laurolen*  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  wird nach O. Aschan<sup>1)</sup> in reichlicher Ausbeute gewonnen, wenn man die Säure im Kohlensäurestrom erhitzt. Der Kohlenwasserstoff siedet bei 119°.

*Terpenfreies Lemongrassöl.* Nach Barbier und Bouveault<sup>2)</sup> sind im Lemongrassöl zwei isomere Aldehyde vorhanden, von denen der eine den Siedepunkt von 107 bis 110°, der andere einen solchen von 110–112° bei 11 mm Druck aufweist. Dr. Hefelmann hat in dem terpenfreien Oele nur einen Aldehyd von dem bei anderem Druck festgestellten Siedepunkt von 153,4° gefunden. Im Uebrigen stimmen die Autoren darin überein, dass der Aldehyd kein solcher der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (Citronellon) ist, sondern ihm die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  zukommt. Für die Annahme, dass im terpenfreien Lemongrassöle Gemische isomerer Aldehyde der Geranial-(Citral-) Reihe  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  vorliegen, sprechen die Hefelmannschen Untersuchungen durchaus nicht, vielmehr sagt derselbe am Ende von seinem Prüfungsbericht, dass der Aldehyd des terpenfreien Lemongrassöles Geranial bezw. Citral ist.

Ueber die Zusammensetzung des Oels von *Monarda punctata* L. berichtet W. R. Schumann und Ed. Kremers<sup>3)</sup>, indem sie zunächst die Echtheit sämmtlicher bisher untersuchter Muster

1) Chem. Ztg. 1896, 188.

2) Annal. d. Chem. 290, 185.

3) Amer. Journ. of Pharm. Vol. 68 1896, No. 9.



des Oeles bezweifeln zu müssen glauben. Ein wirklich echtes Oel, welches ihnen vorlag, war gelblich, von schwachem Pfefferminzgeruch, von spec. Gew. 0,937 (bis 20°) und besass das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = + 0,0588$ . Behufs Abtrennung des Phenols wurde das Oel mit 10 % iger Natronlauge geschüttelt, es gingen 56 % Phenol in Lösung. Das durch Reinigung erhaltene Phenol schmolz bei 50°; mit Chloroform und Natronlauge gab es die charakteristischen Reactionen von Thymol und Carvacrol. Der Schmelzpunkt indessen schloss das letztere aus. Der durch Schütteln mit 10 % iger Natronlösung nicht gelöste Theil des Oeles wurde mit Wasserdämpfen destillirt; das Destillat gab Reactionen des Thymols; es besass das spec. Gew. 0,887 und drehte im 100 mm Rohre um 1,7166° nach rechts. Beim Fractioniren wurde bei 172–178° ein Destillat erhalten, welches sich als Cymen erwies. Bei 186–202° wurden linaloolartige Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  erhalten. Von halbtrockenen Exemplaren von anderem Standorte wurde 3,39 % Oel erhalten, welches eine röthliche Färbung und bei 20° ein spec. Gew. von 0,925 besass.

Gelegentlich der Destillation von *Nelken* und von *Nelkenstielen* wurde von Schimmel u. Co. eine interessante Beobachtung gemacht. Bei der Cohobation des Destillationswassers gingen als Vorlauf grosse Mengen einer äusserst leichten Flüssigkeit über, die einen geistigen und zugleich an Furfurol erinnernden Geruch besass. Bei genauerer Untersuchung ergab es sich, dass hier *Methylalkohol*, den Sch. u. Co. sowohl als solchen vom Siedepunkt 65,5–66° abscheiden, als auch durch den neutralen Oxalsäureester vom Schmelzpunkt 54° identificiren konnten, zugleich mit *Furfurol* vorlag. Letzteres wurde ohne grosse Mühe als bei 162° siedende Flüssigkeit gewonnen und ausserdem durch das bei 96° schmelzenden Phenylhydrazon, sowie die äusserst intensiven Farbenreactionen mit Anilin und p-Toluidin identificirt. Zudem finden sich Spuren eines Aldehydes, der aber wahrscheinlich nicht Acetaldehyd ist; von homologen Alkoholen konnte keiner weiter nachgewiesen werden. Es ist dies das erste Mal, dass das massenhafte Auftreten freien Methylalkohols bei der Destillation der Nelken beobachtet wird; welcher Reaction er seine Entstehung verdankt, ist noch unerklärt. Das Vorkommen von Furfurol ist insofern beachtenswerth, als es vielleicht die Ursache des Nachdunkelns einiger ätherischen Oele ist; einmal auf das Vorkommen dieses Körpers aufmerksam geworden, wird man ihm bei Untersuchungen gewiss häufiger begegnen<sup>1)</sup>.

*Quipitaholz-Oel.* Aus Venezuela erhielten Schimmel u. Co. einen kleinen Posten eines Holzes, das bisher der Destillation noch nicht unterworfen zu sein scheint, und Quipitaholz benannt war. Das ziemlich helle, sehr dichte, aber nicht besonders harte Holz bildete mehrere Meter lange Stämme von 5–20 cm Durchmesser.

1) Ber. v. Schimmel u. Co. 1896, Okt., S. 57.

Die dickeren Stämme haben eine dünne weisse Aussenrinde und sehen Birkenstämmen nicht unähnlich. Die Rinde der jüngeren Stämme ist von graubrauner Farbe. Bei der Destillation des geraspelten Holzes wurde 1 % eines hellgelb gefärbten Oeles erhalten, dessen Geruch eigenthümlich, an Terpentin-Oel erinnernd, nicht angenehm zu nennen ist. Das Oel dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 100 mm langen Rohr  $34^{\circ} 31'$  bei  $18^{\circ}$  nach links. Das specifische Gewicht beträgt 0,934 bei  $15^{\circ}$ . Nach der gefundenen Verseifungszahl 2,9 können nur ganz kleine Mengen von Estern im Oele vorhanden sein. Nach der Acetylirung wurde eine Verseifungszahl von 40,2 gefunden, woraus hervorgeht, dass die Menge der vorhandenen alkoholischen Bestandtheile ebenfalls keine bedeutende ist.

*Fichtennadel-Oel.* Zur Ergänzung früherer Mittheilungen über Destillate verschiedener Coniferenproducte berichteten Schimmel u. Co.<sup>1)</sup> über die Resultate einiger Untersuchungen, die von ihnen angestellt wurden. Die hier beschriebenen Oele sind mit Ausnahme des letzten eigene Destillate der Firma Sch. u. Co.

1. *Latschenkiefern-Oel* aus Zweigenden von *Pinus pumilio* Haenke. Das Material war, wie das zur Darstellung der folgenden drei Oele benutzte, aus Ungarn bezogen worden. Die Ausbeute betrug 0,68 %. Specifisches Gewicht 0,8753 bei  $15^{\circ}$ . Opt. Drehung  $-5^{\circ} 14'$  bei  $23^{\circ}$ . Verseifungszahl 22,6, was einem Gehalt von 7,9 % Bornylacetat entspricht.

2. *Latschenkiefern-Oel* aus dem zu den vorigen Zweigenden gehörigen Holz. Ausbeute 0,27 %. Spec. Gewicht 0,8847 bei  $15^{\circ}$ . Opt. Drehung  $-2^{\circ} 57'$  bei  $23^{\circ}$ . Verseifungszahl 25,9, einem Gehalt von 9,1 % Bornylacetat entsprechend.

3. *Latschenkiefern-Oel* aus Zweigenden, ebenfalls aus Ungarn stammend, jedoch aus einer anderen Gegend als 1 und 2. Ausbeute 0,71 %. Spec. Gewicht 0,882 bei  $15^{\circ}$ . Verseifungszahl 15,3 = 5,4 % Bornylacetat.

4. *Latschenkiefern-Oel* aus einjährigen Zapfen. Ausbeute 0,21 %. Spec. Gewicht 0,925 bei  $15^{\circ}$ . Opt. Dreh.  $-7^{\circ} 5'$ . Verseifungszahl 7,3 entsprechend 2,5 % Bornylacetat.

5. *Kiefernadel-Oel.* Von frischen Zweigen des zweiten Triebes von *Pinus silvestris* L., aus den grossen Wäldungen in der Umgegend von Torgau (Provinz Sachsen). Die Ausbeute betrug 0,55 %. Spec. Gewicht 0,884. Opt. Drehung  $+7^{\circ} 13'$  bei  $16^{\circ}$ . Verseifungszahl 9,2 = 3,2 % Bornylacetat. Sch. u. Co. fanden die Rechtsdrehung übereinstimmend mit einem früher von ihnen destillirten und untersuchten Kiefernadel-Oel. Es ist dies bemerkenswerth, da Umney bei zwei Destillationen von Nadeln der schottischen Kiefer (ebenfalls *Pinus silvestris* L.) Linksdrehung der gewonnenen Oele beobachtete.

6. *Italienisches Terpentin-Oel.* Destillat aus dem Terpentin der Rothtanne (*Pinus Picea* Lk.), der in der Nähe von Neapel

1) Bericht v. Sch. u. Co. 1896, Okt., S. 75.

gewonnen wurde. Ausbeute 18,3 %. Spec. Gew. 0,866 bei 15°. Opt. Drehung + 3° 5' bei 18°. Verseifungszahl = 0. Das Oel besitzt einen feinen Tannennadelgeruch, würde aber nur bei einem ganz bedeutend billigeren Preise, als wie es jetzt zu haben ist, praktische Bedeutung erlangen.

7. *Pinienharz-Oel*. Wurde destillirt aus einem aus Amsterdam bezogenen angeblich aus Amerika stammenden „Pinienharz“ von halbweicher Consistenz. Ausbeute 10,9 %. Spec. Gewicht 0,870 bei 15°. Opt. Drehung + 12° 0' bei 23°. Verseifungszahl 8,4. Das Oel riecht wie Terpentin-Oel und ist zu Parfümeriezwecken unbrauchbar.

8. *Sibirisches Fichtennadel-Oel*. Es ist dies wahrscheinlich dasselbe wie das vor einigen Jahren von Hirschsohn untersuchte Oel, welches von *Abies sibirica* stammte und sich durch hohen Gehalt von Bornylacetat auszeichnete.

Das v. Sch. u. Co. untersuchte Oel besass folgende Eigenschaften: Spec. Gewicht 0,911 bei 15°. Opt. Drehung — 41° 9' bei 19°. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wurde ein Estergehalt von 51,1 % ermittelt.

Zur weiteren Untersuchung wurde das verseifte Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben und über freiem Feuer fractionirt. Zunächst wurde in ziemlich beträchtlicher Menge eine Fraction vom Siedepunkt 160—163° gewonnen, welche bei 18°, 44° 25' nach links drehte. Camphen konnte in derselben nicht nachgewiesen werden, sie lieferte jedoch leicht ein Nitrosochlorid, aus dem mit Benzylamin das bei 122—123° schmelzende Pinennitrolbenzylamin erhalten wurde. Die höher siedenden Fractionen enthielten Links-Borneol begleitet von einem anderen Körper, wahrscheinlich Terpeneol.

Das sibirische Fichtennadel-Oel enthält demnach Links-Pinen, Links-Bornylacetat und vermuthlich noch den Essigester des Terpeneols.

In dem stark nach Citronen riechenden ätherischen Oel einer noch nicht näher bestimmten *Pimenta-Art* von Trinidad konnten Schimmel u. Co.<sup>1)</sup> *Citral* nachweisen.

Aus dem botanischen Garten zu Buitenzorg erhielten Sch. u. Co.<sup>2)</sup> eine kleine Probe des Oeles von *Lantana Camara*, eines dort weitverbreiteten Unkrautes. Das Oel hat keinen besonders angenehmen Geruch, besitzt ein spec. Gew. von 0,952 bei 15° und dreht im 100 mm-Rohr den polarisirten Lichtstrahl 0° 24' nach links (bei 17°).

In seiner Arbeit über Piperaceenfrüchte beschrieb Karl Peinemann<sup>3)</sup> das ätherische Oel der von Java stammenden Früchte von *Piper Lowong* Bl., welches er zum Theil durch directe Destillation der gepulverten Früchte, zum Theil durch Destillation des ätherischen Extractes der ausdestillirten Früchte mit Wasser-

1) Bericht v. Schimmel u. Co. 1896, Okt., S. 77. 2) Ebenda.  
3) Archiv d. Pharm. 234 (1896) 204; d. Bericht v. Sch. u. Co.

dampf erhalten hatte. Das auf die erstere Weise gewonnene Oel besass ein spec. Gew. von 0,865, das der Extract-Destillation ein solches von 0,924. Die Gesamt-Oelausbeute betrug 12,4 %. Bei der fractionirten Destillation im Vacuum bei 17 mm Druck, bei welcher das Thermometer schliesslich bis 170° stieg, ging der grösste Theil des Oeles bis 80°, ein beträchtlicher Antheil von 110—148° über. Aus dieser Fraction schieden sich beim Stehen nadelförmige Crystalle vom Schmelzpunct 164° ab. Die geringe Menge derselben erlaubte nur eine einzige Elementaranalyse, die auf die ziemlich unwahrscheinliche Formel  $C_{10}H_{16}2H_2O$  stimmende Resultate gab.

Aus den hochsiedenden Antheilen des Wachholderbeer-Oeles haben Sch. u. Co. früher<sup>1)</sup> einen ebenfalls in feinen Nadeln krytallisirenden, bei 165—166° schmelzenden Körper isolirt, auf den die Beschreibung der von Peinemann gefundenen Verbindung gut passt. Sch. u. Co. halten es nicht für ausgeschlossen, dass beide Körper identisch sind.

**Pfefferminz-Oel.** Schimmel u. Co. konnten aus einer grösseren Menge Pfefferminzöl Amylalkohol, dessen Gegenwart in diesem Oele sie schon früher vermutheten, rein isoliren. Dieselben haben ferner die interessante Beobachtung gemacht, dass amerikanisches Pfefferminzöl regelmässig kleine Mengen von Schwefelverbindungen enthält, die den Geruch ganz wesentlich beeinflussen, und zwar natürlich in ungünstigem Sinne. Durch fractionirte Destillation erhielten sie eine sehr leichtflüchtige, um 40° siedende Fraction von höchst widerwärtigem Geruch, welche mit wässriger Quecksilberchloridlösung einen voluminösen weissen Niederschlag und mit Platinchlorid eine gelbe pulverige Fällung lieferte. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, jedoch enthält die Lösung selbst nach längerem Kochen keine Schwefelsäure. Diese Reactionen lassen keinen Zweifel, dass hier ein Schwefeläther vorliegt, und zwar in Anbetracht des Siedepunctes, Dimethylsulfid,  $S(CH_3)_2$ . Analysen der Platinchloridniederschläge ergaben allerdings regelmässig einen etwas zu hohen Platingehalt, dies rührt jedoch augenscheinlich von einer partiellen Zersetzung beim Trocknen her, da die Platinverbindung stets etwas nach dem Sulfid riecht. Die Bildung der obenerwähnten Quecksilberchloridverbindung erfolgt so ungemein leicht, dass Sch. u. Co. mittels derselben das Dimethylsulfid als regelmässigen Bestandtheil des amerikanischen Pfefferminz-Oeles nachweisen konnten. Es genügt, von ca. 50 cc des rohen Oeles etwa 1 cc abzudestilliren und auf wässrige Quecksilberchloridlösung zu schichten, um nach kurzer Zeit die Bildung einer weissen Haut an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten zu beobachten. In Folge seiner Flüchtigkeit sammelt sich das Dimethylsulfid beim Rectificiren in den ersten Antheilen an und es zeigen daher Oele, bei denen etwa ein Rectificationsvorlauf beseitigt worden ist, die Reaction nicht mehr. — Es

1) vgl. d. Bericht 1895, S. 405..

scheint, dass übrigens im amerikanischen Pfefferminz-Oel auch noch höher siedende zersetzliche Schwefelverbindungen vorhanden sind, da man bei der Rectification desselben nicht selten gegen die Mitte der Destillation einen penetranten, an faulende Kohl-rüben erinnernden Geruch wahrnimmt, wie er in Zersetzung be-griffenen Schwefelverbindungen eigen ist.

Die Studien über *Pfefferminz-Oele* sind von John C. Umney <sup>1)</sup> fortgesetzt und unter dem Titel: „The effects of climate and soil on oils of peppermint“ veröffentlicht worden. In einer vorher-gehenden Abhandlung über die Oele der weissen und schwarzen Pfefferminze hatte der Verfasser auf Grund seiner Untersuchung je eines Oeles jeder Sorte gefunden, dass der Hauptunterschied zwischen beiden im Estergehalt zu suchen sei. Durch weitere Be-obachtungen an in England producirten Oelen fand dies Bestäti-gung. Es soll in der Regel das Oel der weissen Minze 14%, das der schwarzen nicht über 7% Menthol als Ester enthalten. Ab-weichend hiervon verhalten sich die Oele von der in Amerika (Wayne Co., N.-Y., und Michigan) cultivirten schwarzen Minze. So hatte beispielsweise ein Oel dieser Sorte einen Gehalt von 12,2 % Ester-Menthol. Umney schiebt diesen Unterschied mit Recht auf den Einfluss von Klima und Boden. Nach Ansicht von Schimmel u. Co. ist die Esterbestimmung als Unterscheidungs-merkmal für Oele der weissen und schwarzen Pfefferminze völlig wertlos. In Bezug auf die durch Säuren hervorgerufene blaue Farbreaction wurde constatirt, dass die Intensität der Färbung mit dem Gehalt an Estern zunimmt.

*Ueberführung von Menthon in Thymol.* E. Beckmann und H. Eickelberg <sup>2)</sup> haben gefunden, dass Links- oder Rechts-Menthon in Chloroform gelöst bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch Behandlung mit Brom in Dibrommenthon  $C_{10}H_{16}Br_2O$  über-geführt werden kann. Das Dibrommenthon wird durch Um-krystallisiren aus Alkohol in farblosen, luftbeständigen, bei 79—80° schmelzenden Krystallen erhalten. Durch Eisessig und Zinkstaub wird es wieder zu Menthon regenerirt. Wird Dibrommenthon mit etwa 6 Mol. Chinolin 5 Minuten zum Sieden erhitzt und nach Zusatz überschüssiger Salzsäure mit Aether aufgenommen, so hinterbleibt ein phenolartig riechendes Oel, welches beim Destilliren mit Wasserdampf farblos übergeht und sich als Thymol erweist. Es schmilzt bei 50 bis 51°. Es wurde auch durch Ueberführung in die Sulfonsäure identificirt.

*Ueber Pulegon v. Baeyer u. Prentice* <sup>3)</sup>.

Nach W. G. Correll <sup>4)</sup> ist das ätherische Oel der nord-amerikanischen Labiate *Pycnanthemum lanceolatum*, wenn es aus Pflanzen in der Blüthezeit destillirt wird, weit stärker rechts-drehend als das aus Pflanzen vor dem Blühen. In ersterem finden

1) Pharm. Journ. 57. 108; d. Ber. v. Sch. u. Co. 1896, Okt., S. 62.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, 29. 418.

3) Ebenda 1896,

1078.

4) Pharm. Rev. 1896, p. 32.

sich 7,2%, in letzterem 9% Carvacrol, das an der prächtigen, purpurrothen Farbe, die Carvacrol und Thymol beim Erwärmen mit Kali und Chloroform geben, leicht erkannt werden kann.

Ueber *Bestandtheile des Rosenöles* berichteten Charabot und Chiris<sup>1)</sup> in der Novembersitzung der französischen Académie des Sciences. Sie bestätigten auf Grund ihrer Arbeiten die von J. Dupont und J. Guerlain gefundene Thatsache, dass unter der Zahl der Bestandtheile dieses Oeles ein Aether vorhanden ist. Die Verfasser haben mit einer grossen Anzahl von Proben von Rosenwasser gearbeitet und gefunden, dass dieses Wasser eine Säure enthält, welche ohne Zweifel aus der Verseifung des Aethers des Oeles während der Destillation herrührt. Das untersuchte Rosenwasser erforderte zur Neutralisation 1 cc  $\frac{n}{2}$  KOH, d. h. 0,00028 g KOH, was 0,0003 g Essigsäure pro 1 L. oder der Verseifung von 0,00098 g Aether, ausgedrückt als  $C_{10}H_{17}-OCO-CH_3$ , pro 1 L. Wasser, welches destillirt, entspricht. Wenn man den geringen Gehalt der Blumen an Oel und die angewandten grossen Mengen Wasser in Betracht zieht, so sieht man, dass die Destillation einen recht beträchtlichen Veränderungsfactor einführt. Die Verf. haben unter Innehaltung sämtlicher nöthigen Vorsichtsmaassregeln gearbeitet; bei Anwendung der bei den Orientalen gebräuchlichen rohen Apparate hätten sie sicher weit säurereicheres Wasser erhalten. Wenn die türkischen Rosen, wie die französischen, dasselbe ätherhaltige Oel enthalten, so könnte die Zerstörung des Aethers während der Destillation wohl eine der Ursachen sein, wegen welcher der Geruch des türkischen Oeles weniger angenehm als der des französischen ist.

*Palmarosaöl.* Die Natur der als Geraniolester vorhandenen Säuren wurde von Schimmel u. Co.<sup>2)</sup> aus einer Menge von 100 kg Palmarosaöl bestimmt (dasselbe wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, mit Schwefelsäure übersäuert und mit Wasserdampf destillirt). Nach dieser Untersuchung enthält das Palmarosaöl circa 1 % Dipenten, sowie wahrscheinlich Spuren von Methylheptenon, ferner 12 bis 20 % Geraniolester, deren Säuren zu etwa gleichen Theilen Essigsäure und Normal-Caprone Säure bilden.

In einer späteren Publication berichteten Barbier und Bouveault<sup>3)</sup> ebenfalls über die Darstellung von Homolinalool, zu dem sie auf ebendemselben Wege gelangten wie Tiemann und Schmidt.

*Rhodinol, Reuniol, Citronellol.* In einer Dissertation (Beiträge zur Kenntniss aliphatischer Terpenabkömmlinge, Göttingen 1896) theilt Naschold interessante Beobachtungen über Geraniol und Reuniol mit.

Auch Barbier und Bouveault<sup>4)</sup> haben die Arbeiten über das Rhodinol  $C_{10}H_{20}O$  fortgesetzt.

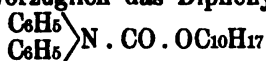
1) d. Chem. Ztg. 1896, 94.

2) Ber. v. Sch. u. Co. 1896, April.

3) Compt. rend. 122. 842.

4) d. Ber. v. Sch. u. Co. 1896, Okt., S. 91.

Aus den Untersuchungen von Erdmann und Huth<sup>1)</sup>, welche sich über deutsches Rosenöl von Schimmel u. Co., türkisches Rosenöl, Rhodinol einer französischen Firma, Geraniol von Schimmel, Reuniol von Heine u. Co. und Geraniumöl von der Insel Réunion erstreckte, ist hervorzuheben, dass *Rhodinol und Geraniol* zweifellos identisch sind. Reuniol ist ein unreines Rhodinol. Letzteres ist ein Alkohol der Formel  $C_{10}H_{18}O$ . Zur Identificirung desselben eignet sich vorzüglich das Diphenylurethan



des Rhodinols, welches sehr lange seidenglänzende, bei 83—84° schmelzende Nadeln bildet und aus Rhodinol, Geraniol, Reuniol und sogar direct ohne vorhergehende Abscheidung des Stearoptens aus türkischem und deutschem Rosenöle erhalten wurde. Es empfiehlt sich die Beibehaltung der Bezeichnung *Rhodinol*. Welcher Art die in geringer Menge vorhandenen Beimengungen sind, die den honigartigen Geruch des Rosenöls, den süssen des Handelsrhodinols (aus Pelargonium odoratissimum) und den faden des Handelsgeraniols (aus Palmarosaöl) bedingen, ist zur Zeit noch nicht klar gestellt.

Gegenüber den Mittheilungen von Erdmann und Huth über *Geraniol und Rhodinol* stellen Bertram und Gildemeister<sup>2)</sup> folgendes fest. 1. Die bei etwa 230° siedenden alkoholischen Bestandtheile des indischen Geraniums (*Andropogon Schoenanthus*), des Citronellöls (*Andr. Nardus*) und des Rosenöls bestehen ausschliesslich, oder doch fast ausschliesslich aus Geraniol. 2. Die ätherischen Oele der Pelargoniumarten, das französische, afrikanische und Réunion-Geraniumöl, enthalten in den zwischen 225° bis 230° siedenden alkoholischen Antheilen ebenfalls beträchtliche Mengen von Geraniol, doch ist daneben noch ein zweiter Alkohol vorhanden, welcher bisher noch nicht im reinen Zustande dargestellt wurde, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung aus diesem Grunde noch nicht hinreichend festgestellt sind. — Die Verfasser wenden sich ferner gegen den Vorschlag von Erdmann und Huth, das Geraniol in Zukunft Rhodinol zu nennen. Das Rhodinol des Rosenöls (Eckart) ist keineswegs identisch mit dem Rhodinol von Pelargonium; das erstere besteht in der Hauptsache aus Geraniol, während in dem letzteren neben Geraniol noch grosse Mengen eines anderen Alkohols enthalten sind. — Zu denselben Schlussfolgerungen gelangt A. Hesse, der sich im zweiten Artikel über die vermeintliche Identität von Reuniol, Rhodinol und Geraniol ebenfalls gegen die Angaben von Erdmann und Huth wendet.

*Geraniol, Linalool, Licarhodol*. Reyhler<sup>3)</sup> hat die Einwirkung der Salzsäure auf Geraniol studirt. Er hat sich ver-

1) Journ. prakt. Chem. 1896, 53, 42.

2) Ebenda 1896, 53, 226

und 287.

3) Bull. soc. chim. de Paris III Ser. XV, 365; d. Ber. von Sch. u. Co. 1896, Okt., S. 89.

gebens bemüht, eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{17}Cl$  in dem Reactionsproduct aufzufinden, die Analysen deuten darauf hin, dass ein Gemisch von  $C_{10}H_{18}Cl_2$ ,  $C_{10}H_{17}Cl$  und  $C_{10}H_{18}O$  vorliegt. Beim Behandeln des Reactionsproductes mit Kaliumacetat in essigsaurer Lösung wurden grosse Mengen von Geraniol in Form seines Essigesters zurückgewonnen.

Barbier und Bouveault<sup>1)</sup> haben gleichfalls Chlorwasserstoff auf Geraniol und Linalool einwirken lassen. Es entstand dabei ein Product von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , dasselbe ist aber nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Terpendichlorhydrat und dem Chlorhydrat des Geranylchlorids. Dies geht daraus hervor, dass das Reactionsproduct beim Erhitzen mit Eisessig und Kaliumacetat neben Terpenen erhebliche Mengen von Geranylacetat liefert. Dieselben Producte entstehen, wenn man Linalool mit Salzsäuregas sättigt, auch in diesem Falle erhielt man durch Erhitzen des Reactionsproductes mit Kaliumacetat und Eisessig Terpene und Geranylacetat. Ebenso verhielt sich das sogenannte „Licarhodol“, an dessen Existenz Barbier und Bouveault noch immer festhalten. Eine Bestätigung dieser letzteren Ansicht glauben Barbier und Bouveault darin zu finden, dass ihr „Licarhodol“ rechtsdrehend ist, während das Linalool, aus welchem es hervorgegangen, linksdrehend war. Demgegenüber bemerken Schimmel u. Co. dass das Links-Linalool durch saure Agentien sehr leicht in Rechts-Linalool umgewandelt wird, eine solche Umkehrung der Drehung tritt z. B. schon beim Erwärmen der Lösung des sauren Phtalsäureesters ein, ebenso auch bei der Darstellung von Linalylacetat nach Bertram's Verfahren (Einwirkung von Essigsäure und verdünnter Schwefelsäure auf Linalool). Jedenfalls ist bereits seit längerer Zeit unzweifelhaft nachgewiesen worden, dass Barbier und Bouveault's „Licarhodol“ sehr erhebliche Mengen von Geraniol enthält; erst wenn die Autoren ihr Präparat vollkommen geraniolfrei hergestellt haben, wird man beurtheilen können, ob hier wirklich ein neuer Alkohol vorliegt, oder ob das sogenannte „Licarhodol“ nur ein Gemisch von Linalool und Geraniol ist.

Tiemann und Schmidt<sup>2)</sup> (B. B. 29, 903) machten höchst interessante und wichtige Mittheilungen über *Verbindungen der Citronellalreihe*.

Barbier und Bouveault<sup>3)</sup> haben sich mit der Untersuchung von *Verbindungen der Isogeraniumreihe* beschäftigt.

Die Synthese des natürlichen *Methylheptenons* und der *Geraniumsäure* ist Barbier und Bouveault<sup>4)</sup> gelungen.

Mit Hülfe der nämlichen Reaction, mit welcher Barbier und Bouveault aus Methylheptenon, Jodessigsäureäthylester und Zink zur Geraniumsäure gelangten, stellten Tiemann und

1) Bull. soc. chim. de Paris III Ser. XV, 594; d. Ber. von Sch. u. Co. 1896, Okt. S. 89.

2) Ber. d. D. chem. Ges. 1896, 903.

3) Bull.

soc. chim. de Paris III, Ser. XV, 1002.

4) Compt. rend 122, 1422.



Schmidt<sup>1)</sup>, zur Stütze der von Tiemann, Krüger und Semmler aufgestellten Linaloolformel das homologe, *Homolinalool*  $C_{11}H_{20}O$  dar.

*Rosmarin-Oel.* Die Anforderungen, welche Schimmel u. Co.<sup>2)</sup> an Rosmarin-Oel sowohl französischer wie italienischer Herkunft stellen, sind folgende: 1. Das spezifische Gewicht soll höher als 0,900 sein. 2. Das Oel soll die Ebene des polarisirten Lichts schwach nach rechts ablenken. 3. Ein Theil Oel soll sich in einem halben und mehr Volumen 90 %igen Alkohols klar auflösen und auch mit 10 Theilen 80 %igen Alkohols eine vollständige Lösung geben.

*Sandelholz-Oel.* Durch Bestimmung der physikalischen Constanten — spezifisches Gewicht, Drehungsvermögen und Löslichkeit in 70 %igem Alkohol — sind Verfälschungen wohl in allen Fällen sicher nachweisbar. Ausserdem werden durch Bestimmung des Santalolgehaltes<sup>3)</sup> alle fremden Zusätze ausgeschlossen. Einen Mindestgehalt von 90 % Santalol ist man zu fordern berechtigt. Die von Sch. u. Co.<sup>4)</sup> aufgestellten Anforderungen an die physikalische Beschaffenheit des Sandelholz-Oeles haben sich in allen Fällen bewährt.

Ueber *Sandelöl* besonders über die Prüfung desselben auf Reinheit bringt Hendrix<sup>5)</sup> zunächst einige der Litteratur entnommene Mittheilungen, darauf folgendes eigene Verfahren: 2 g einer 3 %igen alkoholischen Phenollösung werden mit 0,5 g Sandelöl gemischt, worauf man ohne umzuschütteln 0,5 g Salzsäure zusetzt, welche zu Boden fällt. Bei reinem Sandelöl färbt sich die Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten gelb bis dunkelroth, bei Copaivabalsamöl nimmt die obere Flüssigkeit bald eine Malvenfärbung an, bei Cedernholzöl wird die obenstehende Flüssigkeit etwas trübe, was bei reinem Sandelöl nicht vorkommt, und die Zwischenzone bildet eine bräunliche, 3 mm dicke Schicht. Ein Gemisch von 60 Theilen Sandelöl und 40 Theilen Cedernöl lässt die Färbung der Zwischenzone noch deutlich erkennen, doch ist die darüberstehende Flüssigkeit nicht mehr trübe. Man sollte ferner nicht verabsäumen, die Löslichkeitsprobe in Alkohol zu machen, das spec. Gewicht festzustellen und die Abweichung des polarisirten Lichtstrahls zu ermitteln. Ostindisches Sandelöl dreht stark nach links ( $-16-20^\circ$ ). Cedernholzöl noch viel stärker; westindisches wie australisches Sandelöl drehen rechts. Ein anderes Prüfungsverfahren beruht auf der Bestimmung des Santalols. Nach Parry behandelt man 20 g des Oeles mit einem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid, giebt etwas wasserfreies Natriumacetat hinzu, lässt  $1\frac{1}{2}$  Stunden kochen, wäscht das Acetat mit Wasser und Natronlösung aus, trocknet und verseift. Ein gutes Oel enthält wenigstens 90 % Santalol, Cedernöl nur 15, Copaiva-

1) Bericht d. deutsch. chem. Ges. 29 (1896) 693. 2) Ber. 1896, Okt. S. 70. 3) Vgl. Parry, Pharm. Journal LV, 118 und diesen Ber. 1895, S. 398. 4) Ber. v. Sch. u. Co. 1893, Okt. S. 37. 5) Journ. de Pharm. D'Anvers, LII, 1896, Nov.

balsam nur 7 %. Verfasser versichert endlich, aus bestimmter Quelle zu wissen, dass sehr viel Cedernöl zur Verfälschung der Sandelölkapseln verwendet wird, weshalb eine öftere Prüfung dieser Präparate sehr wünschenswerth ist.

Das Oel der *Sassafrasrinde* enthält nach Fr. B. Power und Cl. Kleber<sup>1)</sup> ca. 80 % Safröl  $C_{10}H_{10}O_2$ , 10 % Pinen und Phellandren  $C_{10}H_{16}$ , 6,8 % Kampher und 0,5 % Eugenol, ausserdem noch Cadinen  $C_{15}H_{24}$ . Das Oel ähnelt somit dem Kampheröl. Das Oel der *Sassafrasblätter* enthält Pinen, Myrcen, Phellandren, Linalool, Geraniol, die Essig- und Valeriansäureester dieser Alkohole, Cadinen und einen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe.

Mouveau<sup>2)</sup> ist die Synthese des *Isosafrols* geglückt und zwar durch Erhitzen von 50 g Piperonal mit 60 g Propionsäureanhydrid und 50 g propionsaurem Natrium am Rückflusskühler. Hieraus folgt, dass das Isosafrol ein Propylenmethylenpyrocatechin  $C_6H_3$   $\begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ -O- \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ CH=CH-CH_3 \end{matrix}$  ist.

**Senföl.** Ein gutes praktisches Unterscheidungsmerkmal des natürlichen und künstlichen Senföles ist der angenehme hefenartige Geruch, den das Naturproduct nach dem Verdunsten auf einem Papierstreifen hinterlässt, während bei dem Kunstproduct ein ausgesprochener Geruch nach allen möglichen Chemikalien zurückbleibt. Schimmel u. Co.<sup>3)</sup> weisen darauf hin, dass einzelne Anforderungen, die das Deutsche Arzneibuch an Senföl stellt, nicht ganz den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Schon früher haben dieselben festgestellt, dass unter Umständen das Senföl ein höheres specifisches Gewicht hat, als die Pharmakopöe verlangt, und dass sie an selbstdestillirten Oelen das specifische Gewicht bis 1,03 gefunden haben. Die Pharmakopöe giebt 1,016 bis 1,022 an. Eine weitere Forderung, die nach ihren Beobachtungen nicht zu erfüllen ist, ist die, dass Senföl zwischen 148° und 150° sieden müsse, und dass die zuletzt aufgefundenen Antheile das gleiche specifische Gewicht zeigen sollen wie das ursprüngliche Oel. Bei Destillation gehen sowohl unter 148° wie über 150° beträchtliche Mengen über und das specifische Gewicht der Fractionen ist durchaus nicht das gleiche. Dass nicht häufiger Reclamationen wegen dieser Prüfungsmethode eintreten, mag wohl darin seinen Grund haben, dass die Destillation, wie sie die Pharmakopöe vorschreibt, immer mit grossem Materialverlust verbunden, eine wegen der stechenden Dämpfe sehr unangenehme Arbeit ist, und deshalb nur sehr selten ausgeführt wird. Die übrigen von dem Arzneibuch vorgeschriebenen Prüfungen, besonders die Thiosinaminprobe, sind nach Schimmel's Erfahrungen zutreffend.

**Sternanis-Oel.** Nach Schimmel u. Co.<sup>4)</sup> ist Sternanis-Oel umso

1) Pharm. Rev. 101; Chem. Ztg. 1896, Rep. 173. 2) Compt. rend. 122, 792. 3) Ber. v. Sch. u. Co. 1896, April. 4) Ber. 1896, Okt. S. 21.

werthvoller, je höher sein Erstarrungspunct liegt. Derselbe soll nicht unter  $+ 15^{\circ}$  sein.

Bei der Entnahme der Probe aus den Kanistern muss darauf geachtet werden, dass der Inhalt vollständig geschmolzen und gut durcheinander gerührt ist. Dann bringt man ungefähr 200 g Oel in eine Flasche, stellt ein genaues, mindestens halbe Grade anzeigendes Thermometer in dieselbe und kühlt sie durch kleingeschlagenes Eis oder Eiewasser bis auf etwa  $+ 5^{\circ}$  C. ab. Während des Abkühlens sind Erschütterungen oder Umrühren mit dem Thermometer zu meiden, weil dadurch leicht ein zu zeitiges Auskrystallisiren veranlasst werden könnte. Ist das Oel auf  $+ 5^{\circ}$  abgekühlt, so bringt man es entweder durch Zusatz von etwas krystallisirtem Sternanis-Oel oder durch Kratzen mit dem Thermometer an der Gefässwand zum Krystallisiren. Während des Festwerdens wird fleissig umgerührt, um den Erstarrungsprocess zu beschleunigen. Die Temperatur steigt dabei rapide. Der Punct, wo das Steigen des Quecksilberfadens aufhört, ist der Erstarrungspunct.

Sch. u. Co. geben beim Sternanis-Oel der Bestimmung des Erstarrungspunctes vor der des Schmelzpunctes den Vorzug, weil sie sich viel genauer ausführen lässt als letztere. In Laboratorien, welche im Besitz eines Beckmann'schen Molekulargewichtsbestimmungs-Apparates sind, kann die Bestimmung mit diesem ausgeführt werden. Es ist besonders zweckmässig, wenn zur Begutachtung nur kleine Mengen Oel zur Verfügung stehen. Die vielfachen Beobachtungen, welche Sch. u. Co. seit einer Reihe von Jahren ausgeführt haben, ergaben für Sternanis-Oel im Mittel einen Erstarrungspunct von  $+ 16^{\circ}$  C. Die äusserste Grenze nach oben war  $17\frac{1}{2}^{\circ}$  C., diejenige nach unten  $14^{\circ}$  C. Je höher der Erstarrungspunct desto anetholreicher und werthvoller ist das Sternanis-Oel. Richtig und dem reellen Handel förderlich würde es sein, Sternanis-Oel nach dem Erstarrungspunct zu classificiren.

Veranlasst durch mehrere Publicationen über das *Geruchlosmachen des Terpentinsöles*, erinnert H. Schiff<sup>1)</sup> daran, dass, wie Schönbein bereits im Jahre 1851 beobachtet hat, reines Terpentinsöl fast geruchlos ist. Im Terpentinsöl, das längere Zeit mit Luft in Berührung war, fand Schiff in geringer Menge ein aldehydisches Oxydationsproduct, das wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O_2$  hat, einen starken, fast virösen Geruch besitzt und wahrscheinlich den Geruch des gewöhnlichen Terpentinsöles bedingt. Wurde dieser Aldehydkörper durch Natriumbisulfit ausgezogen, das Oel mit Sodälösung gewaschen, über Pottasche getrocknet und im Kohlensäurestrom rectificirt, so erhielt man es fast geruchlos; in Berührung mit Luft nahm es aber wieder den bekannten Geruch an.

*Terpineol.* Reines Terpineol ( $C_{10}H_{17}OH$ ) hat das spec. Gew. 0,940 bei  $15^{\circ}$  und siedet bei  $216-218^{\circ}$ . Optisch ist es

1) Chem. Ztg. 1896, 364.

inactiv. Es ist ein farblos dickflüssiger Körper mit angenehmem, dem frischen Flieder täuschend ähnlichen Geruch. Terpeneol wird auch unter anderen Namen, wie Flieder-Oel, Syringa-Oel Lilacine, Muguet etc., in den Handel gebracht<sup>1)</sup>.

Wallach<sup>2)</sup> gab einen neuen Weg zur Ueberführung des *Terpineols* in *Carvon* an.

Derselbe Gelehrte<sup>3)</sup> berichtete über neue Verbindungen der *Pinolreihe*.

Ebenso gab derselbe<sup>4)</sup> neue Vorschriften für die Darstellung von *Terpinolen* und von *Dipenten*.

Die Einwirkung von Trichloressigsäure auf *Terpene* hat A. Reychler zum Gegenstand einer Studie gemacht<sup>5)</sup>.

Ein Methode zur Darstellung von *Terpenalkoholen* haben Tie mann und Krüger<sup>6)</sup> angegeben.

Zu demselben Zwecke hat auch Haller<sup>7)</sup> zwei Verfahren ausgearbeitet.

*Pinen*. Ueber die Aufnahmefähigkeit des Pinens für Brom, hat Tilden<sup>8)</sup> Versuche angestellt. Während Wallach die Ansicht vertritt, das Pinen verbinde sich nur mit zwei Atomen Brom hat Tilden constatirt, dass 4 Atome aufgenommen werden.

Mit der Feststellung der Constitution des Pinens hat sich G. Wagner<sup>9)</sup> in Gemeinschaft mit Ertschikowsky und Ginzberg beschäftigt.

Ginzberg<sup>10)</sup> hat dann weiter über das *Sobrerol* und im Anschluss daran auch über das *Menthan- 1. 2. 8 triol* gearbeitet.

In einer ausführlichen Abhandlung berichtet A. v. Baeyer<sup>11)</sup> über die Ergebnisse, welche die weitere Untersuchung der Oxydationsproducte der *a-Pinonsäure* geliefert hat.

*Wacholderbeeröl*. Das bei der Fabrikation desselben im Vacuum verdichtete Wasser enthält sowohl Essig- als Ameisensäure, was Haensel<sup>12)</sup> kürzlich festzustellen Gelegenheit hatte. Essigsäure tritt ja in den meisten Beerenfrüchten auf, Ameisensäure dagegen seltener. Da sich bei der freiwilligen Oxydation des Wacholderbeeröles in feuchter Luft unter Verharzung Ameisensäure bildet, so ist vielleicht der Ameisensäuregehalt auf eine spontane Zersetzung des Wacholderbeeröles zurückzuführen. Auch der Essigsäuregehalt lässt Zersetzung eines im Wacholderbeeröle vorhandenen Essigesters vermuthen. Das terpenfreie Wacholderbeeröl ist beim Eintreffen stets in absolutem Alkohol zu lösen, da so eine längere Haltbarkeit erreicht wird, als wenn man das Oel ungelöst aufbewahrt.

1) Ber. v. Sch. u. Co. 1896, Okt. S. 105.

2) Ann. d. Chem. 291. 846.

3) Ebenda 291. 351.

4) Ebenda 359.

5) Berichte d. deutsch.

chem. Ges. 29. 695.

6) Ebenda 1896, 901.

7) Compt. rend.

122. 865.

8) Journ. chem. Soc. 1896, 1009.

9) Ber. d.

D. chem. Ges. 1896, 881 u. 886.

10) Ebenda 1896, 1195—1196.

11) Ebenda 29, 1907—1922.

12) Ber. von Haensel; d. Pharm.

Centralh. 1896, 494.

*Ylang-Ylang-Oel*, *synthetisches*, ist in seiner äusseren Erscheinung ziemlich wasserhell mit leichter Fluorescenz, sowie in seinen praktischen Eigenschaften, wie Löslichkeit etc. dem natürlichen Oel vollständig gleich. Das specifische Gewicht des synthetischen Productes ist eine Kleinigkeit höher, da das im natürlichen Oel enthaltene Pinen, sowie ein geruchloses Sesquiterpen aus naheliegenden Gründen aus dem ersteren weggelassen worden sind<sup>1)</sup>.

*Ueber das ätherische Oel der japanischen Zimmrinde* wurden im pharm. Inst. Tokio von Shimoyama<sup>2)</sup> analytische Untersuchungen angestellt. Es giebt in Japan 5 verschiedene Sorten von Zimmrinden, welche sämmtlich von einem Baume *Cinnamomum Lourerii* abstammen scheinen. Unter diesen Sorten ist die Namens „Komaki“ die beste. Sie stammt von jungen Wurzeln, besitzt kräftigen Geruch und Geschmack und bildet rinnen- oder röhrenförmige Stücke bis zu 5 cm Länge, bei 0,3 cm Durchmesser und 1 mm Dicke. Sie ist aussen röthlichbraun und stellenweise von bräunlich grauer Korkhaut bedeckt. Verf. erhielt aus der Rinde 1,17 % Oel. Dasselbe ist frisch leicht gelblich, vom spec. Gew. 0,982 bis 15° und dreht stark links. Durch Schütteln des mit Aether verdünnten Oeles mit Kaliumbisulfit wurde eine Verbindung dieses Salzes mit Zimmtaldehyd erhalten, wodurch der Nachweis des letzteren Körpers geliefert war. Das durch Chlorcalcium entwässerte, von Aether befreite und wiederholt rectificirte Filtrat bildete ein bei 175 bis 176° siedendes, nach Lavendel duftendes Oel, welches im Mittel 87,78 % C. und 11,83 % H. enthielt.

## V. Alkaloïde.

*Die Entwicklung der Alkaloïdchemie und ihre Ziele.* Vortrag von Wolfenstein<sup>3)</sup> in der Berliner pharmaceutischen Gesellschaft.

Einen Vortrag *über die fabrikmässige Darstellung einiger Alkaloïde* hielt ebendasselbst Polenske<sup>4)</sup>.

Ein neues *Alkaloïdreagens* ist nach A. Jaworowski<sup>5)</sup> eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von vanadinsaurem Natrium oder Kupfer, welche mit vielen Alkaloïden in verdünnten oder concentrirteren Lösungen Niederschläge gibt.

*Neuere Beobachtungen über Alkalinität von Pflanzenbasen*; von E. Schär<sup>6)</sup>.

*Ueber die titrimetrische Bestimmung von Alkaloïdlösungen mit Jodlösung* veröffentlicht C. Kippenberger<sup>7)</sup> eine Arbeit. 1. Die Alkaloïde können hiernach in wässriger Flüssigkeit mit wässriger

1) Ber. v. Sch. u. Co. 1896, April.

2) Mitt. der med. Fak. Tokio

Bd. III, No. 1.

3) d. Pharm. Ztg. 1896, 177.

4) Ebenda 1896, 177.

5) Pharm. Zeitsch. f. Russl. 1896, 326.

6) d. Pharm. Ztg. 1896, No. 25.

7) Zeitschr. anal. Chem. XXXV, 1896, Heft 4. u. 5.

jodkaliumhaltiger Jodlösung irgend welcher Concentration — am besten  $\frac{1}{10}$ - oder  $\frac{1}{20}$ -Normal-Stärke — titrimetrisch nur dann mit Sicherheit bestimmt werden, wenn die Jodlösung jeweilig gegen eine analoge, aus abgewogenen Mengen Alkaloid oder Alkaloidsalz hergestellte wässrige Lösung eingestellt ist. Denn es ist nicht zu vergessen, dass die Einwirkung der Jodlösung nicht in dem früher angenommenen Sinne der Gleichung:  $\text{Alk. HCl} + \text{KJ} + \text{J}_2 = \text{Alk. HJ} \cdot \text{J}_2 + \text{KCl}$  verlaufen wird, sondern es tritt eine mehr oder minder grosse Menge des Jods schon zur Bildung von jodwasserstoffsaurem Alkaloid in Wirkung, wodurch ein Verbrauch von mehr Jod, als obiger Gleichung entspricht, hervorgerufen wird. Dagegen zeigen 2. die Salze von Strychnin und Brucin in der wässrigen Lösung eine so schwache Spannung zwischen Säure und Base, dass bei diesen ein vermehrter Zusatz von Jodkalium genügt, um die Umsetzung mit der jodkaliumhaltigen Jodlösung sich im Sinne der obigen Gleichung vollziehen zu lassen, so dass der Verbrauch von 2 Äquivalenten Jod einem Molekül Alkaloidsalz entspricht. Zur Titration dient praktischer Weise eine 6 bis 8% Jodkalium enthaltende Jodlösung von  $\frac{1}{20}$ -Normal-Stärke. 3. Auch Morphin lässt sich wie unter 2 angegeben titrieren, sofern man den Jodkaliumgehalt der Jodlösung noch wesentlich erhöht; es ist aber in dieser Hinsicht vorteilhafter, den Jodkaliumzusatz durch Anwendung von Bromkalium zu ersetzen. Man giebt der möglichst neutral gehaltenen Morphinsalzlösung Bromkalium in fester Form zu, bis bei dessen Lösung die Abscheidung eines schmallflockigen Niederschlages erfolgt. Alsdann wird die Jodlösung zugesetzt, und der Ueberschuss des Jods nach einigem Stehenlassen der Mischung mit Thiosulfat bestimmt. Chininsalze, in wässriger Lösung mit viel Bromsalz und dann mit Jodlösung in geringem Ueberschusse versetzt, geben ebenfalls genaue Analysenresultate. Die Morphinbestimmung kann auch in der von überschüssiger Säure durch Neutralisation möglichst befreiten Lösung des schwefelsauren Salzes durch Versetzen mit Jodbaryumlösung im Ueberschusse und sofortige Zufuhr von Jodlösung ausgeführt werden. 4. Sämmtliche Alkaloide lassen sich in der Weise genau titrieren, dass man dieselben in einer abgemessenen Menge Salzsäure — ev. auch Schwefelsäure — von bekannter Concentration löst, dann mit berechneter Jodsilbermenge und hierauf sofort mit Jodlösung behandelt. Die Titration des überschüssigen Jodes in einem aliquoten Theile des Filtrates kann hierbei nach 2—3 Minuten langer gegenseitiger Einwirkung stattfinden, da die Bildung der Superjodidverbindung sofort beendet ist. Zur Ausführung ist nöthig: Eine Jodsilberlösung bereitet durch Auflösen von 1,0  $\text{AgNO}_3$  und 10,0  $\text{KJ}$  in Wasser zu 20 cc und eine Jodlösung bekannter Stärke, etwa  $\frac{1}{20}$ -N.-Lösung. Für die zuzusetzende Menge Jodsilber ergibt sich rechnerisch bei Benutzung von Salzsäure der Faktor 4,7 und bei Schwefelsäure 3,5, der, bei Anwendung von Jodsilberlösung obiger Zusammensetzung, mit 20 multiplicirt, die Anzahl cc der zur Reaction nothwendigen Jod-

silberlösung anzeigt. Beispiel: 0,1 Narcotin, gelöst in 10 ccm 0,5585 %ige Salzsäure enthaltendem Wasser. Vorhandene 0,05585  $\text{HCl} \times 4,7 = 0,262495 \text{ AgJ}$  und diese Zahl  $\times 20 = 5,2 \text{ cc}$  der jodsilberhaltigen Flüssigkeit als notwendiger Zusatz, um sämtliches Narcotinhydrochlorid zu Hydrojodid umzusetzen.

*Ueber Alkaloidstearate und ihre therapeutische Verwendung;* von Francesco Zanardi<sup>1)</sup>. Von den Aerzten werden nicht selten Alkaloide in Mischung mit Fetten und Oelen zum äusserlichen Gebrauch oder zu Suppositorien verordnet. Zweifellos würden in diesen Mischungen die Alkaloide zu einer besseren Wirkung kommen, wenn die letzteren in Fetten und Oelen löslich wären, was bekanntlich die gebräuchlichen Alkaloidverbindungen nicht sind. Um diesem Mangel abzuhelpen, hat Verfasser die Stearate der am meisten gebräuchlichen Alkaloide, nämlich des Morphins, des Atropins und des Cocains dargestellt. Diese Stearate sind in Fetten und in Vaseline löslich. Das Nähere über die Darstellung und die Eigenschaften der Alkaloidstearate ergibt sich aus dem Folgenden: *Morphinstearat* ( $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ). Die Darstellung erfolgt durch directe Zusammenwirkung der Componenten oder durch doppelte Umsetzung. Nach der ersteren Methode lässt man äquimoleculare Mengen Stearinsäure (5,68) und Morphin (5,72) auf einander einwirken. Die Stearinsäure wird in einem Glaskolben bei gelinder Wärme in 100 cc absolutem Alkohol gelöst; das Morphin wird in kleinen Mengen zugesetzt. Die warme Lösung wird filtrirt; aus dem erkalteten Filtrat scheidet sich das Morphinstearat ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man weitere Krystallisationen. Die Krystalle werden bei 30—40° getrocknet. Ein vollständig neutrales Stearat erhält man auf dem Wege der doppelten Umsetzung zwischen Natriumstearat und Morphinhydrochlorid. Das Natriumstearat wird bereitet, indem man zu einer erwärmten Aufschwemmung von 5,68 g Stearinsäure in 50 g destillirtem Wasser 20 cc (= 0,8 g NaHO) Normalnatronlauge giebt. Der entstandenen Lösung setzt man eine andere Lösung von 7,51 g Morphinhydrochlorid in 100 g Wasser hinzu. Beim Mischen scheidet sich das Morphinumstearat als voluminöser weisser Niederschlag aus; dieser wird auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser weder durch Salzsäure noch nach vorherigem Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitratlösung mehr getrübt wird. Das so gereinigte Stearat wird getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Morphinstearat bildet weisse, glänzende, krystallinische Schuppen, die sich fettig anfühlen und bei 84—86° schmelzen. Bei 100° tritt Zersetzung, bei 150° Schwärzung ein. In Wasser ist das Morphinumstearat so gut wie unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht löslich, in Aether wenig, in Petroläther, Benzin, Chloroform und Terpenthinöl sehr wenig löslich. In Oelen ist es bei gewöhnlicher Temperatur zu etwa 1 % löslich; auch in

1) Bollettino chimico farmaceutico 1896, 4.

Fetten und Vaseline erfolgt Lösung. In dem Morphinstearat weist man die Stearinsäure durch Zusatz von Kupfersulfat zu dem aufgeschwemmten Stearat, das Morphin mit Salpetersäure und den übrigen bekannten Reagentien nach. Mittels dieses Morphinstearats, das 50,17 % Morphin enthält, fertigt man Morphinöl, Morphinsalben und Morphinsuppositorien an.

*Atropinstearat* ( $C_{17}H_{23}NO_3C_{17}H_{35}COOH$ ). Das Atropinstearat wird nach den gleichen Methoden, wie das Morphinstearat dargestellt. Es krystallisirt in feinen weissen, glänzenden, fettig anzufühlenden Nadeln, schmilzt bei  $120^\circ$  und fängt bei  $170^\circ$  an sich zu zersetzen. Hinsichtlich seiner Löslichkeit gegenüber den verschiedenen Lösungsmitteln verhält es sich ähnlich wie das Morphinstearat. Der Gehalt an Atropin beträgt 50,43 %. In dem Atropinstearat weist man die Stearinsäure durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu dem aufgeschwemmten Stearat nach; das Atropin wird mittels Weinsäurelösung zunächst aus dem Stearat aufgenommen und dann nach den bekannten Methoden erkannt. Die Lösung des Atropinstearats in Mandelöl (0,1:50,0) bietet einen zweckmässigen Ersatz des Bilsenkraut und Belladonnaöls. Das Stearat wird unter gelindem Erwärmen in dem Oel gelöst. Auch an Stelle von Suppositorien und Salben mit Belladonnaextract wird rationeller das Atropinstearat verwandt.

*Cocainstearat* ( $C_{17}H_{21}NO_4C_{17}H_{35}COOH$ ). Das Cocainstearat wird ebenfalls nach den oben angegebenen Methoden gewonnen. Auf 2,84 g Stearinsäure entfallen 3,03 Cocain. Das Cocainstearat krystallisirt in zu Bündeln vereinigten weissen, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt bei etwa  $90^\circ$  C. Es enthält 51,63 % Cocain. Löslichkeitsverhältnisse wie oben. Der Nachweis der Componenten im Cocainstearat erfolgt für die Stearinsäure wie beim Morphinstearat, für das Cocain mit den bekannten Reactionen, nachdem man vorher mittels Weinsäurelösung das Cocain von der Stearinsäure getrennt hat.

*Neue Alkalöidvalerianate.* Valerianate des Aconitins und Hyoscyamins stellte B. Bayet<sup>1)</sup> dar. 1. Valerianat des krystallisirten Aconitins: Das Alkaloid wird in einer Porzellanschale in Alkohol von  $92^\circ$  gelöst, worauf man tropfenweise eine Lösung von Baldriansäure bis zur Neutralisation hinzufügt. Die Lösung wird darauf an einem warmen Orte verdunstet. 2. Das Valerianat des amorphen Aconitins, welches Verfasser darstellte, bildet eine durchscheinende, harzige, gelbbraune (gepulvert röthliche), etwas feuchte Masse von starkem Baldriangeruch und enthält 83 % amorphes Alkaloid. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in alkoholfreiem Chloroform wie Schwefelkohlenstoff. 3. Hyoscyaminvalerianat (aus amorphem Alkaloid) bildet eine weissliche, sehr leicht zerfliessliche, stark nach Baldrian riechende Substanz, welche 63 % amorphes Alkaloid enthält. Es ist löslich in Wasser

1) Journ. de Pharm. (Louvain) 1896, No. 3.



und Alkohol, wenig in Aether und absolutem Chloroform. — Aus diesen Salzen fertigt Verfasser Granüles nach folgender Formel: Valerianat aus amorphem Aconitin 0,3 bis 1 mg, indifferentes Pulver 2 cg, Baldrianextract q. s. für 1 zu versilbernde Granüle. Die Dosis des Valerianats aus krystallisirtem Aconitin wie aus Hyoscyamin beträgt 0,25—0,2 mg.

Zum *Nachweis geringer Mengen von Aconitin* existirte bis jetzt noch keine specifische Reaction. Eine solche, welche sogar sehr empfindlich ist, glauben W. R. Dunstan und F. H. Carr<sup>1)</sup> nunmehr aufgefunden zu haben. Dieselbe besteht in Bildung eines schwer löslichen, krystallinischen Permanganatsalzes des Aconitins, wenn man ein Aconitinsalz mit überschüssiger Permanganatlösung zusammenbringt. Der mikrokrystallinische Niederschlag besteht aus pyramidalen, in Büscheln und Rosetten angeordneten Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure farblos lösen. Das getrocknete Präcipitat wird durch Abscheidung von Manganoxyd schwarz und giebt bei schwachem Erhitzen Essigsäure ab. Ein geringer Ueberschuss von Essigsäure wirkt auf das Salz konservierend, während es sich in einem grossen Ueberschusse der Säure löst. Leider ist die Fällung des Aconitinpermanganates keine vollständige, so dass sich das Aconitin auf diese Weise quantitativ nicht bestimmen lässt. Das Salz besitzt die Formel  $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot H Mn O_4$ .

Beckurts<sup>2)</sup>, welcher das Verhalten der Alkaloïde gegen Kaliumpermanganat studirte, giebt an, dass salzsaures Aconitin Permanganat unter Abscheidung von braunem Manganhypoxhydrid reducire. Die Verff. sind der Ansicht, dass das zu diesen Versuchen verwendete Aconitin sehr unrein gewesen sein müsse. (Mit dem jetzt im Handel befindlichen reinen Aconitin erhielt auch ich das krystallinische Permanganat. H. B.) Sie wiederholten die Versuche mit den wichtigsten Alkaloïden und fanden, dass von diesen nur Cocaïn, Hydrastin und Papaverin eine purpurne, jedoch von der des Aconitins unterscheidbare Fällung gaben. Veratrin entfärbte Permanganat unter Bildung eines braunen Niederschlages. In Lösungen von Cocaïnsalzen mit weniger als 1 % des Alkaloïds tritt die Reaction nicht mehr sehr deutlich ein. Das Cocaïnpermanganat ist ebenfalls krystallinisch, löst sich aber sehr leicht in Wasser. Auch das blassere und nicht krystallinische Hydrastinsalz ist in Wasser löslich. Das Papaverinpermanganat ist amorph und fleischfarben. Durch Zusatz eines Tropfens Bromwasser zur Mischung wird Aconitinpermanganat nicht verändert, während das Cocaïnsalz damit eine tiefe Orangefärbung, das Hydrastinsalz eine Gelbfärbung giebt. Von den übrigen Aconitalkaloïden verhielt sich Pseudoaconitin wie Aconitin, nur tritt die Fällung in Lösungen unter 5 % Pseudoaconitingehalt schwieriger ein und das Präcipitat

1) Pharm. Journ. IV. Serie. 1896, No. 1338.

2) Pharm. Ztg. 1886, p. 859 u. Archiv d. Pharm. 65. Jahrg. 1886, p. 672.

ist beständiger als das des Aconitins. Aconinsalze werden durch Kaliumpermanganat nicht gefällt, bewirken aber Entfärbung der Permanganatlösung. Salze des Benzaconins liefern in starken Lösungen einen dem Aconitinsalze ähnlichen Niederschlag, die Reaction tritt jedoch in Lösungen unter 1 % Benzaconin(acetat) nicht ein. Zum Zwecke des toxikologischen Nachweises des Aconitins wird der fragliche, schwach angesäuerte Auszug behufs Entfernung der in Aether löslichen Substanzen mit Aether gut ausgeschüttelt, worauf die mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Aether erschöpft wird. Die Reaction wird alsdann in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung des Verdampfungsrückstandes vorgenommen. Als weitere Identitätsprüfung kann hier die Eigenschaft des Aconitins dienen, beim Erhitzen auf 190° im geschlossenen Rohre, Essigsäure zu geben.

Bereits früher (d. Ber. 1895. 417) haben Dunstan, Umney und ihre Schüler eine Methode zur *quantitativen Bestimmung des Aconitins* mitgetheilt, welche auf der Thatsache beruht, dass das Aconitin bei der Hydrolyse 18,5 % Benzoëssäure und 9,25 % Essigsäure, oder, wenn die Hydrolyse — wie bei der Erhitzung eines Aconitsalzes mit Wasser — nur partiell ist, nur Essigsäure liefert. Das Verfahren ist auch bei Gegenwart von Benzaconin oder Aconin anwendbar. W. R. Dunstan und Th. Tickle<sup>1)</sup> haben nun an Gemischen dieser Alkaloïde verschiedene Bestimmungsmethoden ausprobiert, von denen bei dreien die Essigsäure direct bestimmt, bei der vierten das Alkaloïdgemisch mit einer bekannten Menge alkoholischer Aetzkalklösung hydrolisirt, der Ueberschuss an Alkali titrimetrisch bestimmt und aus der verbrauchten Menge die totale Acidität berechnet wird. Man extrahirt nun die Benzoëssäure und berechnet aus der Differenz die Essigsäure. Dieser Methode haften, wie die Verff. erkannten, verschiedene Mängel an; so ist man bei Gegenwart von freiem Alkaloïde mit keinem der üblichen Indicatoren im Stande, den Neutralisationspunct des Alkalis genau zu treffen. Verff. versuchten deshalb wieder ein Verfahren anzuwenden, bei welchem die Essigsäure direct bestimmt wird. Dasselbe beruht auf dem Umstande, dass Aconitinsulfat drei Stunden lang im geschlossenen Rohre erhitzt unter Bildung einer molecularen Menge von Essigsäure und Abscheidung einer sehr geringen Menge von Benzoëssäure hydrolisirt wird. Die Flüssigkeit wird mit reinem Natron alkalisch gemacht und das Alkaloïd durch zweimaliges Schütteln mit Chloroform entfernt, worauf man mit reiner Schwefelsäure ansäuert, die geringe Menge Benzoëssäure durch Schütteln mit Benzol entfernt, die Essigsäure überdestillirt und im Destillate mit  $\frac{N}{25}$  Natriumhydrat oder besser mit Barytwasser unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator titrirt. Dieses Verfahren versuchten die Verff. nun auf seine Brauchbarkeit hinsichtlich der Bestimmung des Aconitins im Totalalkaloïde wie in der Tinctur

1) The pharm. Journ. and Transactions 1896, No. 1338.

und im Extracte der Aconitknollen zu prüfen. Das rohe, in Aether lösliche Alkaloidgemenge wurde durch Lösen in verdünnter Bromwasserstoffsäure in Hydrobromid verwandelt. Die neutrale Lösung wurde eingengt und das Aconitinhydrobromid durch Auskrystallisirenlassen abgeschieden. Durch wiederholtes Eindampfen und längeres Stehenlassen wurde schliesslich fast alles Aconitin und ein grosser Theil des Benzaconins als krystallisirte Bromide entfernt. Das Alkaloid wurde alsdann regenerirt und der Prozess des Krystallisirenlassens wiederholt. Endlich wurde eine amorphe, harzige Masse erhalten, aus welcher kein Aconitin mehr als Hydrobromid zum Krystallisiren gebracht werden konnte, obgleich immer noch eine geringe Menge von Aconitin zurückblieb. Auf das so vom Aconitin möglichst befreite Alkaloidgemisch sowie auf dieses unter Zusatz einer bestimmten Menge Aconitin wandten die Verff. nun das oben beschriebene Essigsäurebestimmungsverfahren an, leider aber mit dem Resultate, dass stets bei weitem zu hohe Werthe gefunden wurden. Die Verff. nehmen daher an, dass das Totalalkaloïd zur Zeit noch unbekannte Bestandtheile enthalten müsse, welche bei der Hydrolyse ebenfalls Essigsäure liefern. Aus den Untersuchungen geht also hervor, dass die Bestimmung der durch Hydrolyse aus dem Alkaloidgemische gewonnenen Essigsäure einen Anhalt für die Berechnung des Aconitingehaltes nicht abgiebt. Solange aber ein zweckmässiges Verfahren für die Bestimmung des Aconitins im Totalalkaloïde nicht ermittelt wird, ist die Festlegung eines Normalgehaltes der galenischen Aconitpräparate an wirksamer Substanz nicht ausführbar.

W. R. Dunstan hat seine Untersuchungen über das *Aconitin* im Verein mit Th. Tickle und D. H. Jackson<sup>1)</sup> fortgesetzt. Wird die Base im geschlossenen Rohre mit Methylalkohol auf 120—130° erhitzt, so verliert sie Essigsäure und nimmt eine Methylgruppe auf:  $C_{33}H_{45}NO_{12} + CH_3OH = C_{32}H_{45}NO_{11} + CH_3.COOH$ . Das so erhaltene Methylbenzaconin schmilzt bei 210—211°, löst sich in Aetheralkohol und Benzol und bildet krystallinische Salze.

*Dibenzaconin und Tetraacetylaconin.* Ueber ihre Forschungen hinsichtlich der Aconitalkaloïde geben Wyndham R. Dunstan und Francis H. Carr<sup>2)</sup> weitere Aufklärungen. Den Verfassern gelang es nicht, Aconitin durch Acetylirung von Benzaconin darzustellen. Ferner versuchten sie, durch Einführung einer Benzoylgruppe in Aconin Benzaconin zu erhalten. Dieses war ebenfalls erfolglos. Bei dem Versuche entstanden jedoch einige neue Aconinderivate. Löst man äquimoleculare Mengen von Aconin und Benzoësäureanhydrid zusammen in Chloroform und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so resultirt Dibenzaconin  $C_{24}H_{37}(C_6H_5CO)_2NO_{10}$ , welches in Wasser unlöslich und löslich in Aether ist, und aus letzterem in rosettenartig angeordneten, bei 265° schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Das bei 261° schmel-

1) Chem. Ztg. 1896, 667.

2) Chemical News 1895. Vol. 72. No. 1880. 278.

zende Dibenzaconinhydrobromid krystallisirt gut aus einer Alkohol-Aethermischung. Indem man gelöstes Dibenzaconinchlorid mit einer Lösung von Goldchlorid versetzt, präcipitirt man Dibenzaconingoldchlorid. Dasselbe krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Aether, sowie aus Petroleumäther in gelben, bei 212° schmelzenden Tafeln. Das Salz enthält 18,2 % Gold; die theoretische Ausbeute für  $C_{24}H_{37}(C_6H_5CO)_2NO_{10}HAuCl_4$  ist gleich 18,71 %. Die Hydrolyse der Base ergab 33,3 % Benzoëssäure; die Theorie erfordert 34,4 %. Bei der Einwirkung viel überschüssigen Benzoëssäureanhydrids bildet sich eine krystallinische, bei 190° schmelzende Base, die in Aether löslich und in Wasser unlöslich ist. In Chloroform gelöstes Benzoylchlorid reagirt selbst beim Erwärmen nicht mit Aconin. Tetraacetylaconin bildet sich bei 36stündigem Stehen einer Lösung von salzsaurem Aconin und Acetylchlorid in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus jedem dieser Lösungsmittel krystallisirt es in kleinen, bei 196° schmelzenden Prismen. Bei der Hydrolyse des Tetraacetylaconins werden Aconin und 35,2 % Essigsäure gebildet. Die Formel  $C_{24}H_{35}(CH_3CO)_4NO_{10}$  erfordert 35,8 % Essigsäure.

Das Alkaloid von *Aconitum heterophyllum* ist von H. A. D. Jowett<sup>1)</sup> näher studirt worden. Die Base, das *Atisin*, wurde nur als farbloser Firniss erhalten, der sich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Wasser löst und in alkoholischer Lösung linksdrehend ist. Mit Säuren liefert das amorphe Atisin krystallinische Salze.

H. V. Rosendahl<sup>2)</sup> trennte in einer eingehenden Abhandlung über *Aconitum septentrionale* Koelle, diese Art neben *A. lycoctonum* Willdenow (luteum C. Bauhin) aus der alten *Species A. lycoctonum* L. ab. Dem ersteren sind drei Alkaloide eigenthümlich; nämlich *Lappaconitin*, *Septentrionalin* und *Cynoctonin*. Das erste und letzte sind Krampfgifte, das Septentrionalin besitzt Gefühlslosigkeit erzeugende und starrkrampfwidrige Wirkung. Nachstehende Uebersicht fasst das den drei neuen Stoffen Eigenthümliche zusammen:

*Lappaconitin* ( $C_{34}H_{48}N_2O_8$ ). Chemische Eigenschaften: Grosse, farblose, hexagonale Krystalle. Geschmack bitter, nicht scharf. Schmelzpunkt 205,1° C. Löst sich in 330 Theilen Aether (spec. Gew. 0,720) mit starker rothvioletter Fluorescenz. Rechtsdrehend. Salze krystallinisch. Substitutionsproduct mit Brom: Tribromlappaconitin. Mit Vanadinschwefelsäure erst gelbrothe, dann grüne Farbe. Decompositionsproducte: in Aether leicht lösliches krystallinisches Alkaloid, Schmelzpunkt 98° C.; in Aether schwerlösliches krystallinisches Alkaloid, Schmelzpunkt 106° C.; stickstofffreie, in haarfeinen Nadeln krystallisirende Säure, die bei 114° C. schmilzt und mit Eisenchlorid eine blauviolette Farbe

1) Chem. Ztg. 1896, 667.  
XI bis XII, p. 1–118.

2) Arb. d. pharm. Instit. zu Dorpat 1896,

giebt. Giftwirkung: Zuerst heftige Anfälle von klonischem Krampf, worauf motorische Lähmung folgt. Die Empfindlichkeit nimmt ab. Die Pupillen verhalten sich abwechselnd und erweitern sich schliesslich auf's Aeusserste. Der Tod erfolgt bei warmblütigen Thieren durch Lähmung der Athmungsmuskeln. Eingebung und Einspritzung unter die Haut haben dieselbe Wirkung; 0,25 mg tödten einen Frosch nach 2 Stunden 10 Minuten. Die tödtliche Gabe auf je ein Kilogramm Körpergewicht beträgt für Frösche 8 mg, für Hunde und Katzen 5–10 mg. — *Cynoctonin* ( $C_{66}H_{55}N_2O_{13}$ ). Chemische Eigenschaften: Amorph. Geschmack schwach bitter. Schmelzpunkt  $137^{\circ} C$ . Löst sich in 1373 Theilen Aether (spec. Gew. 0,720) ohne Fluorescenz. Rechtsdrehend. Salze amorph. Substitutionsproduct mit Brom: Tribromcynoctonin. Mit concentrirter Schwefelsäure rothbraun, mit rauchender Salpetersäure und alkoholischer Kalilösung blutrothe Farbe. Giftwirkung: Hat tonisch-klonischen Krampf, gewöhnlich ohne nachfolgende Lähmung zur Folge; 0,5 mg bewirken Krampf bei Fröschen. Die tödtliche Gabe auf je ein Kilogramm Körpergewicht beträgt bei Fröschen 85 mg. — *Septentrionalin* ( $C_{81}H_{48}N_2O_9$ ). Chemische Eigenschaften: Amorph. Geschmack bitter, anästhetisch. Schmelzpunkt  $128,9^{\circ} C$ . Löst sich in Aether (spec. Gew. 0,720) ohne Fluorescenz. Rechtsdrehend. Amorphe Salze. Substitutionsproduct mit Brom: Tribromseptentrionalin. Mit Furfurolschwefelsäure kirschrothe Farbe. Decompositionsproducte: in Aether leicht lösliches amorphes Alkaloid, Schmelzpunkt  $105^{\circ} C$ ; stickstofffreie, in haarfeinen Nadeln krystallisirende Säure, die bei  $140^{\circ} C$  schmilzt und mit Eisenchlorid eine blauviolette Farbe giebt. Giftwirkung: Lähmt beinahe ohne vorhergehende Reizung die sensibelen und dann die motorischen Nerven. Hat locale und allgemeine Anästhesie nebst starker und lange anhaltender Curarewirkung ohne Herabsetzung der Herzthätigkeit zur Folge. Der Tod erfolgt durch Athmungslähmung, wird aber durch künstliche Athmung vermieden. Frösche werden durch 0,01 mg nach 18 Minuten gelähmt. Die tödtliche Gabe auf je ein Kilogramm Körpergewicht beträgt für Frösche 8 mg, für Hunde und Katzen 8–16 mg.

*Beitrag zur Kenntniss des Pseudaconitins.* Freund und Beck haben bekanntlich für das Aconitin die Formel  $C_{34}H_{47}NO_{11}$  aufgestellt und gezeigt, dass dasselbe unter Aufnahme von Wasser sich zunächst spaltet in Essigsäure und Pikroaconitin  $C_{22}H_{45}NO_{10}$ , das durch weiteren Zutritt von Wasser in Benzoësäure und Aconin  $C_{26}H_{41}NO_9$  zerlegt wird. Freund und Niederhofheim<sup>1)</sup> haben auch das von Merck bezogene Pseudaconitin, das Alkaloid von *Aconitum ferox*, in analoger Richtung untersucht. Wright hat bereits das  $\psi$ -Aconitin als eine bei  $104$ – $105^{\circ}$  schmelzende Verbindung  $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O$  beschrieben und Dunstan und Carr fanden, dass sich das Alkaloid bei der Hydrolyse zunächst in Essigsäure und eine bei  $181^{\circ}$  schmelzende Verbindung zerlegt, welche

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1896, Heft 6.

weiter in Veratrumsäure und  $\psi$ -Aconin zerfällt. Freund und Niederhofheim bestätigen für das von ihnen untersuchte Alkaloid die Wright'sche Formel  $C_{36}N_4O_{12}$ , fanden aber den Schmelzpunkt bei 211–212°. Bei mehrstündigem Kochen der Base mit Wasser zerfällt sie nach der Gleichung  $C_{36}H_{46}NO_{12} + H_2O = CH_3 \cdot COOH + C_{34}H_{47}NO_{11}$  in Essigsäure und eine von den Verfassern Pikropseudoaconitin genannte, gut krystallisirte Base vom Schmelzpunkt 210°, welche beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung nach der Gleichung  $C_{34}H_{47}NO_{11} + H_2O = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot COOH + C_{28}H_{39}NO_8$  in Veratrumsäure und  $\psi$ -Aconin gespalten wird. Letzteres unterscheidet sich von dem Aconin  $C_{28}H_{41}NO_9$  in der Zusammensetzung nur um die Elemente von 1 Mol.  $H_2O$  und enthält auch gleich dem Aconin vier an Sauerstoff gebundene Methylgruppen. Während also das Aconitin nach

Freund und Beck als Acetylbenzoylaconin  $C_{28}H_{39}NO_8 \begin{smallmatrix} /COCH_3 \\ /COC_6H_5 \end{smallmatrix}$  zu betrachten ist, dürfte Merck's Pseudoaconitin vom Schmelzpunkt 212° wahrscheinlich als Acetylveratroylanhydroaconin

$C_{28}H_{37}NO_8 \begin{smallmatrix} /COCH_3 \\ /COC_6H_3(OCH_3)_2 \end{smallmatrix}$  aufzufassen sein.

Ueber die Wirkung des *Anagyris*; von M. A. Coutrest<sup>1)</sup>.

*Halbbare Apomorphinlösungen* erhält man bei Anwendung brauner Flaschen, Zusatz geringer Mengen von Salzsäure und Vermeidung jeglicher Erwärmung<sup>2)</sup>.

Ebenso wird die *Halbbarkeit der Apomorphinlösungen* erhöht, wenn man die letzteren an einem kühlen Orte aufbewahrt.

*Arecolinum*. Gegen den von Bardet empfohlenen Gebrauch des Arecolins an Stelle der Arecanuss als Bandwurmmittel für Menschen, hat Pouget eingewendet, dass die bei Thieren beobachtete unangenehme Herzwirkung des Arecolins dessen Anwendung beim Menschen beeinträchtigen könnte. Es wäre in Betracht zu ziehen, ob in dieser Hinsicht nicht der weniger giftige Aethyläther des Arecaïdins, das *Homarecolin*  $C_7H_{10}(C_2H_5)NO_2$ , das Arecolin zu ersetzen im Stande ist<sup>3)</sup>.

Das in der Rinde und den Samen von *Nectandra Rodici* enthaltene *Bebeerin* oder *Bebirin* (identisch mit dem Buxin aus *Buxus sempervirens* und dem Pelosin aus *Cissampelos Pareira*) ist eingehender von Scholtz<sup>4)</sup> untersucht worden. Derselbe hat das nach der Formel  $C_{18}H_{21}NO_8$  zusammengesetzte Alkaloid, welches bisher nur amorph bekannt war, durch Behandeln mit Methylalkohol in eine krystallisirte Modification übergeführt, welche sich in der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt von der amorphen Base unterscheidet und auch ein krystallisirtes Hydrochlorat lieferte. Das Bebeerin ist stark linksdrehend. Die Darstellung eines Monoacetylderivats  $C_{18}H_{20}NO_8 \cdot COCH_3$  und eines Monobenzoylderivats

1) Revue pharmac. de la Fac. de Med. de Par. 1891–92; d. Journ. d. Pharm. et de Chim. VI. Ser. t I, p. 72.

2) Pharm. Ztg. 1896, 229 u. 164.

3) Pharmac. Centralh. 1896, 108.

4) Ber. d. D. chem. Ges. 1896, 2064.

$C_{18}H_{20}NO_3 \cdot COC_6H_5$  lässt auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem Alkaloid schliessen. Sehr empfindlich ist das Bebeerin gegen Oxydationsmittel.

R. G. Eules<sup>1)</sup> hat aus den *Calicanthussamen* ein neues Alkaloid  $C_{17}H_{23}NO$  isolirt, das charakteristische Salze liefert und bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure grün, mit Salzsäure kanariengelb und mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure roth gefärbt wird.

*Nomenklatur der Chinaalkaloïde.* de Vrij vertritt die Meinung, die ja auch in den meisten Arzneibüchern und Lehrbüchern zum Ausdruck gelangt, dass das Chinin als eine einsäurige Base betrachtet werden muss, dass also Bezeichnungen wie Sulfate de quinine basique und Sulfate de quinine neutre nicht gerechtfertigt sind<sup>2)</sup>.

Von verschiedenen Seiten ist die Ansicht geäußert worden, dass das Chinin mit Conchinin, das Cinchonin mit Cinchonidin stereoisomer sei. Im Einklang mit dieser Annahme steht die Beobachtung von W. Koenigs und A. Husmann<sup>3)</sup>, dass bei 15—16stündigem Kochen von reinem Cinchonin mit amyalkoholischem Kali ca. 5 % desselben in Cinchonidin umgewandelt werden.

*Die efflorescirende Natur des krystallisirten Chininsulfats*; von A. J. Cownley<sup>4)</sup>.

*Als Reagens auf Chinin* empfiehlt A. Jawarowski<sup>5)</sup> ein Gemisch von gleichen Theilen einer 10 %igen Natriumthiosulfatlösung und einer 5 %igen Kupfersulfatlösung. Man giebt zu 5 cc der zu untersuchenden Alkaloidlösung tropfenweise die frisch bereitete Mischung. Bei Gegenwart von Chinin (auch von Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin) bildet sich ein amorpher, gelber Niederschlag. Derselbe entsteht nicht nur in wässerigen, sondern auch in Chloroform-, Amylalkohol- oder Aetherlösungen des Alkaloids. Man wartet auf den Niederschlag höchstens eine Minute. Später zersetzt sich das Reagens selbst unter Bildung eines Bodensatzes.

Eine einfache *Reaction auf Antipyrin und Chinin* hat Carrez<sup>6)</sup> angegeben. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass ein Gemisch von gleichen Theilen Antipyrin und Chinin, wenn man es erst mit Bromwasser und dann mit Ammoniak behandelt, eine rothe Färbung annimmt. Diese Färbung rührt von der Bildung einer Verbindung her, welche Carrez Chinerythropyrin nennt und welche durch Behandlung des Gemisches mit Ammoniak und Ausschütteln mit Chloroform abgeschieden werden kann. In saurer Lösung erscheint das Chinerythropyrin orangeroth, in alkalischer Lösung violettroth. Zur Prüfung auf Antipyrin nimmt man 0,1 g der zu prüfenden Substanz, mischt dieselbe mit der gleichen Menge Chininsulfat, löst das Gemenge in 25 cc Alkohol

1) Chem. Ztg. 1896, 154.

2) Pharm. Ztg. 1896, No. 95.

3) Ber. d. D. chem. Ges. 1896, 2185.

4) Pharm. Journ. 1896, No. 1382.

5) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, No. 6.

6) Journ. de Connaiss.

med. 1896, 1.

(90 %) und dampft ungefähr 1 cc dieser Lösung auf einem Porzellandeckel zur Trockne ein. Den Rückstand befeuchtet man mit einigen Tropfen Bromwasser und dann mit Ammoniak. Das Auftreten einer rothvioletten Färbung zeigt die Gegenwart von Antipyrin an. Zur Prüfung auf Chinin mischt man mit der gleichen Menge Antipyrin und verfährt im Uebrigen wie soeben beschrieben.

*Beiträge zur Chininprüfung.* Bekanntlich hat zu Ende des vorigen Jahres der russische Chemiker M. Kubli<sup>1)</sup> zwei neue Methoden zur Prüfung des Chininum sulfuricum veröffentlicht, deren praktischer Werth sehr bald von zwei bekannten Fachleuten, den Chemikern Weller<sup>2)</sup> und Hesse<sup>3)</sup>, einer eingehenden Kritik unterzogen wurde. Weller hielt die Kubli'schen Methoden nicht für einen Fortschritt und empfahl an Stelle derselben die von ihm und Kerner ausgearbeitete Ammoniakprobe des D. A.-B. Auch Hesse stimmte den Vorschlägen Kubli's nicht bedingungslos zu. Er hielt die erwähnten Methoden für z. Th. unzuverlässig und umständlich und wurde in seinem Urtheile noch durch die Firma Gehe u. Co.<sup>4)</sup> unterstützt. Trotz dieses im Allgemeinen ablehnenden Verhaltens wurde von den Betheiligten den nicht abzuleugnenden einzelnen Vorzügen des von Kubli angegebenen Verfahrens die Anerkennung nicht versagt. In einer neueren Arbeit hat sich der russische Forscher nun bemüht, die Bedenken Weller's und Hesse's zu zerstreuen und der von ihm vorgeschlagenen Wasser- und Kohlensäureprobe allgemeine Anerkennung zu verschaffen<sup>4)</sup>. Er weist in seiner Entgegnung darauf hin, dass bei Anwendung der Wasserprobe der Titer des Chininsalzes proportional dem Gehalte an Verunreinigungen in letzterem steigt, eine Erscheinung, die auch Weller und Hesse bestätigt gefunden haben, und die, wie Kubli sagt, keine der bisher gebräuchlichen Proben auch nur annähernd zeigt, was für die Genauigkeit und Sicherheit der Wasserprobe sprechen soll. Auch die Dauer der Wasserprobe ist nach Kubli bedeutend kürzer als die der Ammoniakprobe. Bezüglich der Kohlensäureprobe sagt Verfasser, dass auch hier die Umständlichkeit, die man der Methode vorgeworfen hat, sich bei einiger Uebung in das Gegentheil verwandeln lasse, und dass dieselbe, auch wenn die vorgeschriebenen Kautelen nicht streng eingehalten werden, doch immer brauchbare Resultate gebe. Bezüglich der Einzelheiten der Kubli'schen Ausführungen sei auf die Originalarbeit verwiesen, deren leitende Gedanken der Verfasser auch im Archiv der Pharm. Bd. 234, Heft 8, niedergelegt hat. Auch zur Prüfung von Chininum hydrochloric. hat Kubli die Anwendung seiner Methoden in Anwendung gebracht. Für alle Fälle empfiehlt er die Anwendung von chemisch reinem entwässerten Natriumsulfat zur Ueberführung des

1) dies. Ber. 1895, 424.

2) Pharm. Ztg. 1896, No. 28 u. 37.

3) Handelsbericht 1896, Frühjahr.  
1896, No. 46 u. 47.

4) Pharm. Zeitschr. f. Russl.



Chinin. hydrochloric. in das Sulfat, da das wasserhaltige Sulfat niemals eine ganz einwandfreie Dosirung zulasse. Bei der Prüfung verschiedener Handelschinine, die alle als rein bezeichnet worden waren, hat Kubli mittels seiner Methoden gefunden, dass die vom D. A.-B. angenommene Ammoniakprobe Verunreinigungen bis zu 5 % unerkant lässt, auch wenn sie in strengster Weise gehandhabt wird. Er hält desshalb auch zur Prüfung des salzsauren Chinins die Wasser- und Kohlensäureprobe für empfehlenswerth. Die Fassung, welche die Vorschriften zu den beiden Proben für eine Pharmakopöe haben müssten, wäre nach Kubli folgende: I. Wasserprobe. 1,8 g Chininsulfat, welches bei 40—50° völlig verwittert ist, bezw. 1,8 g lufttrocknes Chininhydrochlorid und 0,375 g chemisch reinen wasserfreien schwefelsauren Natrons, übergiesse man in einem tarirten Glaskölbchen mit 60 g destillirten Wassers, erhitze unter Umschwenken zum Sieden, erhalte darin 5 Minuten und bringe dann auf der Waage durch vorsichtigen Zusatz von destillirten Wasser auf das Gesamtgewicht von 62 g. Das Kölbchen verstopfe man jetzt und kühle unter einem kaltem Wasserstrahl bei beständigem Schütteln auf 19—20° ab, setze darauf in ein Wasserbad von genau 20° und lasse hier unter häufigem Schütteln  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Man filtrire jetzt durch ein trocknes Filter von schwedischem Filtrirpapier, dessen Durchmesser 9 cm beträgt, bringe 5 cc des 20° zeigenden Filtrates in einen trocknen Glaszylinder von 25—30 cc Inhalt, tröpfe hinzu vermittels eines Tropfgläschens 3 Tropfen einer Natriumcarbonatlösung, bestehend aus 1 Th. chemisch reinem wasserfreien Salz und 10 Th. destillirtem Wasser und mische dann allmählich destillirtes Wasser von 20° zu, bis der entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist. Die hierzu erforderliche Menge destillirten Wassers darf nicht mehr als x cc betragen (nach Pharm. Germ. III = 12 cc Pharm. Ross. IV = 13 cc Pharm. Germ. II u. Pharm. Ross. III = 15 cc). II. Carbodioxidprobe. Die Vorschrift zur Darstellung der Chininlösung ist dieselbe wie für die Wasserprobe. In einen trocknen Glaszylinder von 25—30 cc Inhalt bringe man 5 cc Chininlösung, tröpfe hinzu 3 Tropfen Natriumcarbonatlösung (siehe Wasserprobe), um das Chinin zu fällen, füge hinzu 5 cc einer frisch und kalt bereiteten Lösung von reinem Natriumbicarbonat (3 : 50), woraufhin das gefällte Chinin sich wieder klar auflösen muss. Diese Lösung bringe man auf 15°, setze darauf in ein Wasserbad von derselben Temperatur und leite nun in die Lösung 30 Minuten luftfreie und trockne Kohlensäure ein. Man erhalte: 1. eine reichliche, die ganze Flüssigkeit erfüllende Menge (Chininsulfat bezw. Chininhydrochlorid Pharm. Germ. III), 2. eine reichliche oder wenigstens messbare Menge (Pharm. Ross IV), 3. mindestens deutliche Spuren (— Pharm. Germ. II u. Ross. III) eines krystallinischen Niederschlages von Chinincarbonat.

Die neueste Arbeit über die Prüfung des Chinins besteht in einer vergleichenden Kritik der zur Zeit von den verschiedenen

Arzneibüchern vorgeschriebenen Prüfungsmethoden, welche D. Howard <sup>1)</sup> veröffentlichte. Bezüglich der vorher besprochenen Kubli'schen Vorschläge schliesst sich Howard der Ansicht von Weller und Hesse an, ohne allerdings die zweite Arbeit Kubli's dabei in Betracht zu ziehen. Bei der Besprechung der verschiedenen bisher vorgeschlagenen und zum Theil auch in Anwendung gebrachten Methoden zur Chininprüfung kommt Verfasser schliesslich zu dem Resultate, dass die veränderte Kerner'sche Ammoniakprobe, wie sie das D. A.-B. vorschreibt, das reinste Chininsulfat gewährleistet. Er bemerkt dazu aber, dass es doch wohl nicht immer rathsam sei, die Anforderungen so hoch zu spannen, wie dies zur Zeit in Bezug auf die Chininsalze durch das Arzneibuch geschieht. Howard ist vielmehr der Meinung, dass die von der Pharm. Germ. II vorgeschriebene Prüfung (die unveränderte Kerner'sche Probe) den Verhältnissen vollständig Rechnung getragen hätte, da die durch die jetzt übliche Kerner'sche Probe nachzuweisenden Nebenalkaloide weniger als eine Verunreinigung, als höchstens als unwesentliche Abschwächung des Chininsulfats zu betrachten seien. Die therapeutische Wirksamkeit derselben sei im Allgemeinen der des Chinins doch sehr ähnlich. Das Ergebniss allzu strenger Vorschriften sei immer der Gebrauch minderwerthiger Handelssorten, sagt Howard in seiner Kritik. Und als Beweis dafür gibt er an, dass auch in Deutschland mehr Chinin nach der Pharm. Germ. II als solches nach dem D. A.-B. III in Gebrauch sei, eine Behauptung, die, soweit sie sich auf den Bezug des Chinins aus den Apotheken bezieht, nicht zutreffend ist.

Die *Schwefelsäurereaction des Chinins und Morphins*, über welche die Angaben verschiedener Arzneibücher und Lehrbücher sehr auseinandergehen, hat M. Sergejeff <sup>2)</sup> zum Gegenstand besonderer Studien gemacht. Nach der russischen Pharmakopöe sollen Chinin und Morphinum, sowie ihre salzsauren und schwefelsauren Salze sich mit Schwefelsäure nicht färben. Die Geissler-Möller'sche Realencyklopädie der Pharmacie sagt: Sowohl salz- als auch schwefelsaures Chinin geben mit  $H_2SO_4$  eine blassgrünliche bis gelbe Lösung, während sie nach dem Hager'schen Kommentar zum A.-B. für das Deutsche Reich (1895) eine gelbe Farbe haben soll. Somit widersprechen sich die Angaben. Verfasser hat deshalb sowohl mit schwefel- als salzsaurem Chinin von verschiedenem Alter und verschiedener Herkunft die  $H_2SO_4$  Reaction ausgeführt und dabei stets blass grünlichgelbe Lösungen, wie sie die Realencyklopädie vorschreibt, erhalten.

*Zur Titration von Chinin*; von A. H. Allen <sup>3)</sup>. Bei der Titration von Chinin hat die Thatsache, dass das Chininsulfat von der Formel  $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 H_2SO_4$  auf Campeche und Cochenille neutral reagirt, während es gegen Methylorange stark alkalisch ist, manchen Beobachter irregeführt. Der neutrale Punct ist bei der

1) Pharm. Journ. 1896, 1361.  
1896, 41.

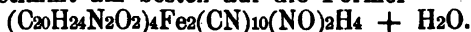
2) d. Pharm. Zeitschr. f. Russl.

3) The Analyst, 1896. S. 86.

Titration von Chinin und Anwendung von Campeche oder Cochenille nämlich dann erreicht, wenn soviel Säure hinzugefügt worden ist, um das Chinin in das oben genannte Sulfat überzuführen, aber bei Benutzung von Methylorange erst dann, wenn die Säure zur Bildung des Sulfats von der Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$  genügt. Es wird also in letzterem Falle doppelt soviel Säure verbraucht wie in ersterem. Bei Anwendung von Salz- oder Salpetersäure erhält man dieselben Ergebnisse. Ein Analogon findet sich bei den Natriumsalzen der Phosphorsäure, von denen ja  $NaH_2PO_4$  gegen Methylorange,  $Na_2HPO_4$  gegen Phenolphthaleïn,  $Na_3PO_4$  gegen Poirrier's Blau C. L. B. neutral reagiren. Die von Seaton und Richmond angegebene Methode zur Bestimmung des Chinins in Medicamenten (vgl. Rep. der Pharm. 1891, S. 23) hat nach Allen praktisch wenig Werth. Dieselbe ist unbrauchbar bei Gegenwart von Citronen- und anderen organischen Säuren; im Chinawein verhindert der Farbstoff die genaue Beobachtung des Endpunctes der Reaction. Versuche, welche Allen mit der Titration von Cinchonin und Cinchonidin unter Benutzung verschiedener Indicatoren anstellte, führten zu sehr unregelmässigen Ergebnissen.

*Löslichkeit des Chinins in alkalischen Flüssigkeiten.* Nach Versuchen von Doumer und Deraux<sup>1)</sup> empfiehlt es sich, bei Fällungen von Chinin mit Ammoniak möglichst wenig Ammoniak und zwar in concentrirter Lösung anzuwenden; bei Verwendung von Kalilauge ist es dagegen richtig, einen Ueberschuss an concentrirter Lauge zu nehmen. Beim Auswaschen des Chinins auf dem Filter ist zu beachten, dass die ersten Portionen Waschwasser als verdünnte Lauge ziemlich viel Chinin lösen. Ein Zusatz von Natriumcarbonat zur Natronlauge oder Ammoniak drückt die Löslichkeit des Chinins wesentlich herab.

Zur *Prüfung von Handelschinin* hat J. Kramers<sup>2)</sup> ein Verfahren zur Bestimmung des Chinins mittels Nitroprussidnatrium vorgeschlagen. In der wässrigen Lösung eines neutralen Chininsalzes erhielt Verf. durch Nitroprussidnatrium zunächst einen harzartigen Niederschlag, der sich jedoch bald in schöne Nadeln umwandelt. Der Körper muss als eine Doppelverbindung von Chinin und Nitroprussidwasserstoffsäure aufgefasst werden, und die Analyse stimmt am besten auf die Formel



In Aether und Benzin ist der Körper unlöslich, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und in Wasser. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle bei 177—185°, wobei Zersetzung unter Blaufärbung eintritt. Auch die übrigen Chinaalkaloïde geben mit Nitroprussidnatrium schwer lösliche, jedoch harzig bleibende Ausscheidungen. Bei der praktischen Ausführung verwendet man eine nicht zu concentrirte (ca. 1 % ige) Chininsalzlösung, der man ebenfalls erhitzte Nitroprussidnatriumlösung zusetzt. Hierbei tritt nach einiger

1) Journ. de Pharm. et de Chimie; d. Pharm. Centralh. 1896, 758.

2) d. Chem. Ztg. 1896, Rep. 26.

Zeit direct Bildung der Nadeln ein, welche man nach 1—2tägigem Stehen in einem Filterröhrchen absaugt und mit möglichst wenig Wasser nachwäscht. Im Filtrate kann das vorhandene Cinchonidin durch Seignettesalz ausgefällt werden. Den Rest des in der Mutterlauge bleibenden Alkaloïdes erhält man durch Ausschütteln der mit Alkali versetzten Flüssigkeit mit Aether. Handelt es sich bei einem Handelschinin nur um die Feststellung genügender Reinheit, so hat man nur nöthig, 1 g des Chinins in 50 cc heissem Wasser zu lösen, Nitroprussidnatrium hinzuzufügen und nach ca. 6 stündigem Stehenlassen bei niedriger Temperatur zu filtriren. Das Filtrat darf bei reinstem Handelschinin durch Ammoniak nicht getrübt werden, während bei einem Chinin mit 5—6 % Cinchonidin sofort eine Trübung eintritt. Würde ein Chinin „Hydrochinin“ enthalten, so käme dieses allerdings als Nitroprussiddoppelverbindung zur Wägung, da es Nitroprussidnatrium gegenüber dasselbe Verhalten wie Chinin zeigt.

Auf eine *Verunreinigung von Chinin. phosphoricum* mit Baryumphosphat machte A. Gunn<sup>1)</sup> aufmerksam. Derselbe beobachtete beim Lösen des Salzes in Wasser und Salzsäure und Zusatz von Schwefelsäure einen etwa 0,13 % betragenden weissen Niederschlag, der als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt wurde und wahrscheinlich von der Herstellung des Chininphosphats aus Chininsulfat und Baryumphosphat herrührte.

*Praktische Formen zur Darstellung von Chinin* gegen den Keuchhusten der Kinder sind nach Binz<sup>2)</sup> die folgenden: Chininperlen, kleine flache Gelatinekügelchen, die 0,1 Chininsalz enthalten. Sie wurden von Kindern über drei Jahren ausnahmslos gut geschluckt. Chininchocolade. Pastillen mit je 0,1 Chinin. Der bittere Chiningeschmack ist ganz verdeckt. Sie wurden Kindern bis herab zu  $\frac{3}{4}$  Jahren gegeben, ohne dass Magenstörungen auftraten. Chininsuppositorien. Aus ganz reinem Cacaofett angefertigt und von 0,05 bis 0,5 g enthaltend. Die Abwesenheit jeder ranzigen Beschaffenheit des Fettes macht die Zäpfchen für den Mastdarm sehr erträglich. Dass das Chinin auch in dieser Form leicht resorbirt wird, bewies der Erfolg. Das Fett ist kein wesentliches Hinderniss, wie das auch schon durch andere Erfahrungen bekannt war. Chininum bimuriaticum in 4 Th. Wasser gelöst, zur subcutanen Einspritzung. Ueber diese Methode, den Keuchhusten zu behandeln, wenn die Beibringung des Chinins in grosser Gabe auf keinem anderen Wege möglich ist, haben Ungar und H. Laubinger<sup>3)</sup> schon berichtet. Kleine Abscesse, wie die genannten Autoren in der poliklinischen Praxis, hatte v. Noorden in der besser überwachten Hospitalpraxis nicht zu beklagen.

Binz machte weiter auf die Anwendung des Chinins als Klystier aufmerksam, wie sie E. Rindfleisch bereits als sehr erfolgreich beschrieben hat. Die Lösungen des salzsauren Chinins

1) Chem. and Drugg. 1896, 578.

2) D. Med. Wochenschr. 1896, 36.

3) Jahrbuch der Kinderheilkunde 1895, Bd. 39. p. 141.

müssen natürlich nur nach einem Reinigungsklystier gegeben werden, dürfen nicht über 50 cc Flüssigkeit ausmachen, müssen lauwarm sein und sind so hoch wie möglich in den untersten Darmabschnitt hineinzubringen. In Fällen, wo die Anwendung des Chinins durch den Mund besondere Schwierigkeiten darbietet, wird man mit einer der hier besprochenen Methoden oder mit mehreren von ihnen abwechselnd wohl zurechtkommen. Sind sie sämtlich unthunlich, so bleibt die Darreichung des geschmackfreien Chininum tannicum des Deutschen Arzneibuches übrig. Nur muss von ihm die Gabe doppelt so stark genommen werden als von dem Chininum hydrochloricum. Man erreicht mit dem Tannat das Ziel nicht so sicher und rasch, aber immerhin sind die Ergebnisse sehr zufriedenstellend.

Für die *Darstellung von Chinin. ferro-citricum*, deren Hauptschwierigkeit bekanntlich in der Erzeugung schöner, grosser Lamellen besteht, hat H. J. Möller<sup>1)</sup> empfohlen, die eingedickte Lösung des Präparates auf Glasplatten zu streichen, welche vorher sorgfältig mit Alkohol und Schwefelsäure gereinigt und mit Talkpulver polirt worden sind. Das von verschiedenen Seiten empfohlene Einfetten der Platten hat Möller nicht für praktisch befunden. Das Eintrocknen geschieht nach seinen Erfahrungen am besten bei einer Temperatur von 15—20° und das Löslösen der Masse von den Tafeln nicht durch Abkratzen, sondern durch Abschlagen.

Ueber die *Ersetzung von Hydroxyl in Chinaalkaloïden durch Wasserstoff* berichtet W. Koenigs<sup>2)</sup>. Im Chinin und Conchinin und ebenso im Cinchonin und Cinchonidin wird beim Erhitzen ihrer trocknen salzsauren Salze mit Phosphorpentachlorid in Chloroform leicht das Hydroxyl durch Chlor ersetzt. Die so erhaltenen Chinin- und Conchininchlorid und Cinchonin- und Cinchonidinchlorid spalten beim Kochen mit alkoholischem Kali Salzsäure ab unter Bildung von Chinen und Conchinen  $C_9H_5(OCH_3)N$ .  $C_{10}H_{14}N$  und von Cinchen und Cinchoniden  $C_9H_6N$ .  $C_{10}H_{14}N$ . — Durch nascirenden Wasserstoff lässt sich nach Koenigs das Chlor im Cinchonin- und Conchininchlorid ersetzen, ohne den Chinolinrest der Alkaloïde zu verändern. Die verdünnten salzsauren oder schwefelsauren Lösungen werden mit Eisenfeile behandelt. Man gelangt so zu zwei neuen, prachtvoll krystallisirenden Basen. Desoxycinchonin  $C_{19}H_{22}N_2$  schmilzt bei 90—92° und zeigt in alkoholischer Lösung starke Rechtsdrehung. Desoxyconchinin  $C_{20}H_{24}N_2O + 2H_2O$  ist ebenfalls rechtsdrehend und zeigt in stark verdünnter alkoholischer Lösung eine intensive, schön violettblaue Fluorescenz.

*Euchinin oder Chinincarbonsäureäthylester*



gewinnen die Vereinigten Chininfabriken Zimmer u. Co. in

1) Chem. Ztg. 1896, Rep. No. 28. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1895, 28, 3148.

Frankfurt a. M. durch Einwirkung von chlorkohlensaurem Aethyl auf Chinin. Schon der Name deutet an, dass die neue Base dem reinen Chinin gegenüber gewisse Vorzüge besitzen muss. C. v. Noorden<sup>1)</sup>, welcher in einem Aufsätze über Keuchhusten als angenehme Darreichungsform des Chinins: Chininperlen, Chininchocolade, Chininsuppositorien und subcutane Injectionen mit Chinin. bihydrochlor. empfahl, hat mit dem Euchinin, welchem die störenden Eigenschaften des Chinins abgehen, bei Keuchhusten und fieberhaften Zuständen recht gute Erfolge erzielt. Euchinin ist anfangs geschmacklos, nur bei längerem Verweilen auf der Zunge macht sich leicht bitterer Geschmack bemerkbar, und wird deshalb die Verabreichung in Sherry, Milch, Suppen oder Cacao zu empfehlen sein; völlig geschmacklos ist das Euchinintannat, während das salzsaure Salz schlecht schmeckt und bitteren Nachgeschmack entwickelt. Man dosirt die Base gewöhnlich zu 1 g zweimal täglich; 1,5 bis 2 g deselben sind gleichwerthig 1 g Chininsalz. Das Euchinin, zarte weisse Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich; es reagirt alkalisch, schmilzt bei 95°, giebt die Thalleiochinreaction, nicht aber die Herapathitreaction. Die Lösungen der Base in Salpeter- oder Schwefelsäure fluoresciren blau<sup>2)</sup>.

*Ueber die amorphen Alkaloïde der Chinarinde.* De Vrij hat bekanntlich schon vor Jahren behauptet, dass die Chinarinde neben dem krystallisirten Alkaloïde auch ein amorphes Alkaloïd enthält. In dieser Meinung wurde er bestärkt, als er auf Java in den jüngeren Rinden wohl amorphes, aber kein krystallisirtes Alkaloïd vorfand. Um hierüber mehr Sicherheit zu erhalten, hat de Vrij<sup>3)</sup> die Blätter von Cinchona Ledgeriana einer Prüfung unterzogen. Als eine Maceration mit verdünnter Salzsäure nicht das gewünschte Resultat gab, wurde mit  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes Kalkhydrat gemischtes Blattpulver mit Wasser versetzt und während mehrerer Tage in einer offenen Schale öfters gerührt, bis die Mischung eine dunkel-roth-braune Farbe angenommen hatte. Mit dieser etwas zeitraubenden Operation beabsichtigte Verf. die Oxydation der in grosser Menge anwesenden Chinagerbsäure zu Chinarothe. Die erhaltene Masse wurde alsdann getrocknet, mit Alkohol erschöpft, und der nach dem Entfernen des Alkohols zurückbleibende Rückstand in Essigsäure haltendem Wasser aufgenommen. Mittels oxalsäuren Ammoniaks wurde der Kalk niedergeschlagen und das Ganze filtrirt, wobei auch eine grosse Menge Chlorophyll auf dem Filter zurückblieb. Die klare Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen nur 0,162 % des angewendeten Blattpulvers betrug. Dieser dunkelgelbe, in Alkohol lösliche pulverförmige Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wobei eine ziemlich grosse Menge eines rothbraunen Stoffes zurückblieb. Das beinahe

1) „Die Praxis“ 1896, Heft 2.

2) Pharm. Centralh. 1896, 860.

3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1896, No. 4; d. Pharm. Ztg. 1896, 287.

farblose Filtrat gab mit Jodjodkalium einen Niederschlag, der abfiltrirt und in Alkohol gelöst wurde. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb ein Rückstand, in welchem, wie Prof. Behrens mikrochemisch ermittelte, keine Spur eines krystallisirten Herapathits aufzufinden war. Die Lösung enthielt somit nur amorphes Alkaloid. De Vrij schliesst aus diesen Versuchen, dass die Blätter der Chinarinde nur amorphes Alkaloid enthalten, welches in der Pflanze weiter zu krystallisirten Alkaloiden verarbeitet wird, wie dieselben sich, mehr oder weniger mit amorphem Alkaloid gemischt, in der Chinarinde vorfinden.

Königs und Husmann<sup>1)</sup> berichten, wie schon S. 486 erwähnt, über die *Umlagerung von Cinchonin in Cinchonidin*. Verschiedene Forscher haben bereits die Ansicht geäußert, dass Chinin mit Conchinin, Cinchonin mit Cinchonidin stereoisomer seien. Bisher war jedoch die Umwandlung eines der genannten Chinaalkaloide in sein Stereoisomeres nicht gelungen. Die Ueberführung gelang den Verfassern, indem sie reines, vorher untersuchtes und noch zweimal aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirtes Cinchonin mit amyalkoholischem Kali 15—16 Stunden lang am Rückflusskühler kochten. Nach dem Erkalten der Lösung wurden die Basen derselben mittels überschüssiger verdünnter Salzsäure entzogen, durch Soda in Freiheit gesetzt und in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirte unverändertes Cinchonin. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure versetzt nach dem Verjagen des Alkohols und dann nach starker Verdünnung mit Seignettesalz. Aus dem auskrystallisirten Tartrat wurde durch Natronlauge die freie Base gefällt, aus Weingeist umkrystallisirt und als Cinchonidin erkannt. Etwa 5 % des Cinchonins gehen bei dieser Behandlung in Cinchonidin über.

Ein neues für therapeutische Anwendung bestimmtes Cocainderivat ist das von J. D. Riedel dargestellte *Cocainaluminiumcitrat*, welches beim Zusammenbringen einer Lösung von citronensaurem Aluminium mit Cocain oder citronensaurem Cocain entsteht. Das Doppelsalz, das 1 Mol. Cocain auf 3 Mol. citronensaure Thonerde enthält, ist krystallinisch, in Wasser schwer löslich und wirkt gleichzeitig adstringirend und anästhesirend.

Ueber das *Verhalten von Cocainum hydrochl. zu Jodol* berichtete A. v. Sztankay<sup>2)</sup>. Bei der Darstellung einer Salbe aus Lanolin, Jodol und Cocainchlorhydrat machte er folgende erwähnenswerthe Beobachtung: Er hatte das Jodol und das Cocain mit einem kleinen Quantum Wasser zusammengerieben. Nach beendigter Lösung und Mischung bemerkte er, dass die Mischung wohlriechend geworden war. Er hat dann dieses Experiment einige Male wiederholt, der Geruch entstand jedes Mal. Es war ein Blumengeruch zwischen Flieder und Hyacinthen. Wenn man die Mischung mit Lanolin zusammenbringt, so verschwindet der

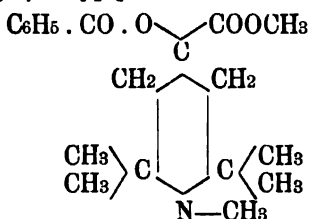
1) Ber. d. D. chem. Ges. 1896, 29, 2185.

2) Pharm. Post. 1896, No. 38.

Geruch; ebenso auch beim Erwärmen. Es ist dies eine Erscheinung, für welche der Verfasser vorläufig eine Erklärung nicht geben kann, die aber doch der Erwähnung werth ist und vielleicht zu weiteren Versuchen anregt.

*Borax und Cocain in Lösungen.* Da verdünnte Lösungen von Borax (concentrirte reagiren neutral) die Eigenschaft haben, alkalisch zu reagiren, so ist eine gleichzeitige Verordnung von Cocain und Borax in Augenwässern zu widerrathen, da das Cocain bald ausgefällt wird. Als Ersatz für Borax ist Borsäure zu empfehlen <sup>1)</sup>.

*Eucaïnium hydrochloricum*, ein neues lokales Anaestheticum. Der chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin verdanken wir die interessante Mittheilung, dass es gelungen ist, ein neues lokales Anaestheticum als Ersatz für Cocain dem Arzneischatz zuzuführen, welches billiger als dieses ist, in Arzneydosen harmlos wirkt, und welches auf Grund der bereits von maassgebenden Persönlichkeiten (Liebreich, Vinci, Reichert, Schleich, Warnekros, Kiesel) ausgeführten physiologischen und therapeutischen Prüfung berufen zu sein scheint, an Stelle des Cocains zu treten. An Stelle des complicirten chemischen Namens Benzoylmethyl-Tetramethyl- $\gamma$ -Oxypiperidincarbonsäuremethylester



dessen Darstellung zum Patent angemeldet wurde, ist das geschützte Wort „Eucaïn“ eingeführt worden. Die Eucaïnbase ist, wie die Cocaïnbase, in Wasser fast unlöslich und daher als solche für therapeutische Zwecke nicht verwendbar, wohl aber bildet sie, ebenso wie Cocain, ein leicht lösliches salzsaures Salz, Eucaïnium hydrochloricum ( $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{HCl}$ ), welches als Ersatz für Cocain, hydrochloric. in den Handel kommen wird. Vor dem Cocain hat Eucaïn den Vorzug, dass es sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt und in Folge dessen bei der Sterilisation der Lösungen nicht leidet, während Cocain sich hierbei bekanntlich in Benzoyl-ecgonin und Methylalkohol spaltet, wodurch es seine Wirkung als locales Anaestheticum einbüsst und reizend auf Schleimhäute wirkt. Nach oben genannten Autoren erzeugt das Eucaïnsalz auf Schleimhäuten starke lokale Anaesthesie; in der zahnärztlichen Praxis, sowie zur Infiltrationsanaesthesie wurde es mit Vortheil verwendet. Hervorgehoben wird allgemein die Indifferenz gegen das Herz.

1) Pharm. Centralh. 1896, 208.



Eine sehr zeitgemässe Arbeit über die *Prüfung von Eucaïn und Cocaïn* hat Vulpius<sup>1)</sup> veröffentlicht. Bei der grossen Wichtigkeit, welche die Darstellung des als Ersatzmittel für Cocaïn empfohlenen Eucaïns in Anspruch nehmen kann, nachdem die oft unberechenbaren schädlichen Nebenwirkungen des Cocaïns grade in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Aerzte in erhöhtem Maasse erfordert haben, liegt natürlich auch der Wunsch sehr nahe, sichere Unterscheidungsmerkmale der beiden Concurrenten zu besitzen, theils um Verwechslungen vorzubeugen, vielleicht aber auch um eine Verfälschung des theuren Cocaïns mit Eucaïn leicht zu ermitteln. Vulpius hat sich die Auffindung unterscheidender Reactionen zwischen beiden Körpern angelegen sein lassen, scharf trennende Farbenreactionen aber nicht ermitteln können. Dagegen scheint die verschiedene Löslichkeit von Cocaïn- und Eucaïnhydrochlorid in Wasser nicht nur eine Unterscheidung beider Stoffe, sondern auch die Erkennung eines Zusatzes von Eucaïn zum Cocaïn zu ermöglichen. Eucaïn. hydrochl. löst sich in ungefähr 10 Th. Wasser von 15° C., concentrirtere, durch Erwärmen bereitete Lösungen lassen bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil des Salzes wieder auskrystallisiren. Cocaïn. hydrochl. dagegen löst sich schon sehr leicht in 0,75 Th. Wasser von 15°. Auf Grund dieser Verschiedenheit lassen sich beide Salze unterscheiden und auch trennen, wenn man nicht allzu kleine Mengen zur Verfügung hat. Da jedoch der hohe Preis des Cocaïns das Arbeiten mit grösseren Mengen meist verbietet, so schlägt Vulpius zur Untersuchung von Cocaïn auf Eucaïn die Verwerthung der verschiedenen Löslichkeit der freien Basen vor. Man löst zu diesem Zwecke 0,1 g des zu prüfenden Cocaïnhydrochlorids in einem weiten, graduirten Cylinder in 50 cc Wasser, setzt zwei Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu und mischt durch Schütteln. Die Lösung von reinem Cocaïnsalz bleibt hierbei mindestens eine Minute lang vollständig klar, und wenn sich späterhin, besonders beim Schütteln, auch Cocaïnkristalle ausscheiden, so verliert dadurch die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit nicht. Dagegen findet schon bei einem Gehalt von nur 2 % Eucaïn im Cocaïn sofort nach dem Ammoniakzusatz eine milchige Trübung der Lösung statt, welche wieder verschwindet, wenn das Gesamtvolumen durch Wasser auf 60 cc erhöht wird. Bei einem Eucaïngehalt von 5 % müssen schon 20 cc Wasser zugesetzt werden, so dass aus der Trübung und dem nachherigen Wasserverbrauch zur Wiederaufhellung der Flüssigkeit auf die Gegenwart und die annähernde Menge von Eucaïn geschlossen werden kann, wenn nur eine Temperatur von 15–18° bei den Versuchen eingehalten wird.

*Coffein.* Tanret<sup>2)</sup> hat wiederholt in Abrede gestellt, dass Coffein ausgesprochene Verbindungen mit organischen Säuren bildet, obgleich er zugiebt, dass die letzteren dessen Löslichkeit

1) Pharm. Centralh. 1896, No. 20.

2) Pharmaceutical Journal 1896, IV. No. 1818, 261.

in Wasser vermehren. Da nach ihm die betreffenden Säuren auf keinen Fall neutralisirt werden, so kann bei hypodermatischen Injectionen die Menge der freien Säure einigemale die des Coffeins erreichen. Wohl bestätigt Tanret, dass das Coffein mit Mineralsäuren Salze bildet, aber diese gewähren keinerlei Vortheil über das Coffein selber. Wohl löst sich letzteres in Gegenwart von benzoesaurem, zimmtsäurem oder salicylsäurem Natrium zu recht alkaloidreichen Doppelsalzen. Dieselben sind in Wasser sehr löslich und infolge dessen ist es möglich, das Coffein hypodermatisch ohne jede Spur freier Säure zu appliciren. Sie können extemporale sehr leicht durch einfache Lösung in Wasser dargestellt werden und zwar nach folgenden Verhältnissen: I. Natrium benzoicum 288, Coffein 244 T. II. Natrium cinnamylicum 170, Coffein 244 T., III. Natrium salicylicum 160, Coffein 244 T. Natrium benzoic. und salicylicum des Handels haben häufig alkalische Reaction und in diesem Falle sollten sie mit den entsprechenden Säuren vor dem Gebrauch neutralisirt werden. Tanret ist es gelungen, ähnliche Doppelsalze auch mit Essigsäure, Milchsäure, Schwefelsäure und Salzsäure darzustellen. Uebrigens hat E. Schmidt vor einiger Zeit doch klar den Beweis geliefert, dass Coffein mit organischen Säuren wohl charakterisirte Salze liefert.

Ueber die *Perjodide des Theobromins* giebt G. F. Shaw<sup>1)</sup> folgende Notiz. Bekanntlich ist ein Theobrominperjodid von der Formel  $C_7H_8N_4O_2HJJ_3$  schon beschrieben worden. Jörgensen stellte dasselbe dar, indem er die Lösung einer Mischung von salzsäurem Theobromin und Jodkalium der Luft aussetzte. Durch Abänderung der Mengen der angewendeten Salzsäure und Jodwasserstoffsäure erhielt Verfasser Verbindungen von den Formeln:  $(C_7H_8N_4O_2)_2HJHClJ_2$  und  $(C_7H_8N_4O_2)_3HJ(HCl)_2J_3$ . Indem Verfasser alle drei Perjodide aus verdünntem, mit Jodwasserstoffsäure und Jod versetzten Alkohol auskrystallisiren liess, erhielt er einen Körper von der Zusammensetzung  $(C_7H_8N_4O_2HJ)_2H_2O$ . Eine Lösung von Theobromin in gesättigter Jodwasserstoffsäure setzte beim Stehen Krystalle von der Zusammensetzung  $(C_7H_8N_4O_2HJ)_2J_3$  ab.

E. Merck (D. R.-P. 84 987) gewinnt *salicylsaures Theobromin*  $C_7H_8N_4O_2 \cdot COO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  durch Kochen seiner Componenten mit Wasser, worauf das Salz in Nadeln auskrystallisirt. Dasselbe soll als Arzneimittel verwendet werden und zwar an Stelle des Diuretin (Theobrominnatrium - Natriumsalicylat), dem gegenüber es den Vorzug hat, dass es sauer reagirt, also auf die Verdauung nicht ungünstig einwirkt und beständig ist.

*Eine neue Base im Theeextract.* Bei der Gewinnung des Adenins aus Theeextract behandelte Krüger<sup>2)</sup> die verschiedenen pikrinsäurehaltigen Filtrate mit Schwefelsäure und extrahirte sie mit Aether. Die entfärbten Flüssigkeiten wurden vereinigt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit ammoniakalischer Silber-

1) Chemical News 1895, Vol. 72, No. 1880, 278.

2) Zeitschr. für phys. Chemie XXI, 1896, Heft 4.

lösung im Ueberschusse versetzt. Der Niederschlag wurde dann zur Trennung der in ihm enthaltenen Alloxurbasen in üblicher Weise aus Salpetersäure umkrystallisirt. Die hierbei erhaltene Hypoxanthinfrac-tion wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat wurde durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreit und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Es schied sich beim Erkalten sofort eine in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirende, weisse Substanz aus, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich ist. Beim Behandeln der Substanz mit concentrirter Salpetersäure hinterbleibt ein intensiv gelber Fleck, der in einer Ammoniakatmosphäre stark roth wird, beim Erwärmen aber die ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Die wässerige Lösung der Base wird gefällt durch ammoniakalische Silberlösung, durch Kupfersulfat und Natriumbisulfat, durch Kupfersulfat und Natriumthiosulfat aber nur in der Wärme. In Natronlauge löst sich die Base sehr leicht, ebenso in kalt gesättigter Pikrinsäurelösung in der Wärme. Es wurden dargestellt die Silberverbindung, das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz, sowie das Platindoppelsalz der Base. Mit keiner der im Thee bisher gefundenen Basen konnte der Körper identificirt werden, er muss daher als ein neuer Theebestandtheil angesehen werden.

*Coffeinum natrio-benzoicum.* Schon beim Erscheinen des Nachtrages zur 3. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches wurde von verschiedenen Seiten, so auch durch Thoms, bemängelt, dass für das neu aufgenommene Coffeinum natrio-benzoicum keine Darstellungsvorschrift, sondern nur eine Prüfungsanleitung gegeben, obschon das Präparat nicht als chemisches Individuum, sondern als ein galenisches Präparat anzusehen sei. Durch das Fehlen einer amtlichen Bereitungsvorschrift wird der Apotheker zu der Selbstdarstellung dieses Präparats mindestens nicht aufgemuntert. Die Pharmacopoea Helvetica III lässt 50 Th. Coffein und 50 Th. Natriumbenzoat in 200 Th. Wasser lösen und zu einem trockenen Pulver eindampfen. Die ungarische Pharmacopoe schreibt ein Verhältniss von 50 Th. Natriumbenzoat zu 150 Th. Coffein vor. Zu dem Präparat unseres Arzneibuches werden für gewöhnlich gleiche Theile der beiden Componenten in Wasser gelöst; die Lösung wird zur Trockne verdampft. Vom Arzneibuch wird für Coffeinum natrio-benzoicum ein Minimalgehalt von 44% Coffein verlangt. Neuerdings hat Ettore Barbi<sup>1)</sup>, der schon früher dafür eingetreten war, dass der Apotheker das Coffeinum natrio-benzoicum selbst bereiten und nicht für einen verhältnissmässig hohen Preis aus den Fabriken ankaufen solle, Versuche angestellt, um nachzuweisen, dass das Präparat nur eine Mischung, nicht eine einheitliche Verbindung darstellt. Er löste das aus dem Handel bezogene Präparat in Wasser und fällte mit Tannin das Coffein aus, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels vermieden wurde, da

1) Boll. chim. Pharm. 1896, 9. 257; d. Apoth. Ztg. 1896, 829.

dieser den gebildeten Niederschlag wieder auflöst. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in kochendem Wasser gelöst, die Lösung wurde mit basischem Bleiacetat versetzt; aus dem erhaltenen mit etwas Ammoniak versetzten Brei wurde mittels eines Schwefelwasserstoffstromes das Blei abgeschieden. Das eingedampfte Filtrat erwies sich nach seinen sämtlichen Eigenschaften als reines Coffein. Ebenso konnte das Filtrat von dem Niederschlag als eine Lösung von Natriumbenzoat identificirt werden. Es handelt sich bei dem Präparat somit nicht um ein Doppelsalz, sondern um eine Mischung. Barbi empfiehlt dem Apotheker, diese in der Weise herzustellen, dass man die Componenten unter Anfeuchtung mit etwas Wasser zusammenreibt und das Gemisch, vor Staub geschützt, der freiwilligen Austrocknung überlässt. Auch durch einfaches Zusammenreiben würde im Bedarfsfalle nach Ansicht des Verfassers die Mischung herzustellen sein.

*Coffeinjodol* ist ein hellgraues, geruch- und geschmackloses, krystallinisches Pulver, beinahe unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Man stellt es her, indem man eine alkoholische Lösung von Jodol auf eine alkoholische Coffeinelösung in molekularen Verhältnissen einwirken lässt. Es wird als Ersatz für Jodol und Jodoform gebraucht und findet auch ab und zu innerliche Verwendung in den dem reinen Jod entsprechenden Dosen an Stelle von Jodkalium<sup>1)</sup>.

Ein anscheinend sehr einfaches Verfahren zur Gewinnung der *wirksamen Substanz des Mutterkorns* beruht darauf, dass dieselbe in Aether löslich(?), in Petroläther aber unlöslich ist. Entweder wird das Mutterkorn zunächst mittels Petroläther entölt und dann die wirksame Substanz durch Aether ausgezogen oder man fällt letztere aus dem ätherischen Auszuge des Mutterkorns mittels Petroläther. Der Firma C. F. Boehringer u. Söhne ist dieses Verfahren patentrechtlich geschützt worden (D. R.-P. 87 098).

*Cornutinum citricum*. Das citronensaure Salz des Cornutins, des Alkaloids von *Secale cornutum*, stellt sich als braunes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar. Es wird von Lewitzki als bestes Mittel zur Erregung der Contractionen des Uterus und bei Spermatorrhoe empfohlen in folgender Form: Cornutini citrici 0,15, Kaolini 7,0, Gummi tragac. q. s. ad pil. Nr. L. D. S. Zweimal täglich 1 Pille<sup>2)</sup>.

*Ueber die Corydalisalkaloide* wurden im pharm. chem. Institut der Universität Marburg umfassende Untersuchungen vorgenommen. Zunächst erwähnt E. Schmidt<sup>3)</sup> die schon öfters betonte Aehnlichkeit zwischen dem Canadin (aus *Hydrastis canad.*) und dem *Corydalin*. Ebenso wie Canadin durch Jod in Berberinjodid überzuführen geht, wurde unter gleichen Bedingungen auch das Cory-

1) Zeitschr. d. Oesterr. Apoth.-Ver. 1896; d. Pharm. Ztg.  
Pharm. Centralh. 1896, 259.

2) d. Pharm. Bd. 234, Heft 7.

dalin durch Entziehung von Wasser in eine dem Berberin sehr ähnliche Base umgewandelt, die Ziegenbein näher studirt hat. Diese Base, „*Dehydrocorydalin*“ genannt, geht wie Berberin mit Aceton, Chloroform und Wasserstoffpolysulfid charakteristische Verbindungen ein; es enthält vier Methoxygruppen  $OCH_3$ . Berberin wie Corydalin liefern bei der Oxydation in saurer Lösung Hemipinsäure. Nach allem vermuthet Verf., dass Berberin die Zusammen-

setzung  $C_{19}H_9N(O.CH_3)_2 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} CH_2$  und Dehydrocorydalin die Zusammensetzung  $C_{18}H_{11}N(O.CH_3)_4$  besitze. H. Ziegenbein<sup>1)</sup> isolirte aus *Corydalis cava* folgende Alkaloide: *Corydalin*  $C_{22}H_{27}NO_4$ , durchsichtige Krystalle vom Schmp.  $134-135^\circ$ , leicht löslich in warmem Alkohol und in Chloroform. Es wurden dargestellt das bromwasserstoffsäure, jodwasserstoffsäure und salpetersäure Corydalin wie das Corydalinalgoldchlorid. Oxydation und Jodeinwirkung wie oben. Von dem Dehydrocorydalin wurde die salzsaure, die Goldchlorid-, die Platinchlorid- und eine Acetonverbindung dargestellt, ferner das salzsaure, das bromwasserstoffsäure, das saure schwefelsäure, das salpetersäure Salz und eine Chloroform-Verbindung. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Dehydrocorydalinhydrojodid schieden sich kleine, braune Nadeln ab, die in dem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Berberinwasserstoffpolysulfid zeigten. Bei der Reduction nahm das Dehydrocorydalin wieder 4 Mol. Wasser auf unter Rückbildung in eine dem Corydalin isomere Base. *Bulbocapnin*,  $C_{19}H_{19}O_4$ , Schmp.  $199^\circ$ . Bei der Einwirkung von Jod auf Bulbocapnin wird ein dem Berberin verwandter Körper nicht gebildet. Mit Jodmethyl entsteht ein Additionsproduct, mit Essigsäure ein triacetylirtes Product, dessen salzsaures Salz und dessen Platinchloridverbindung dargestellt wurden. *Corycarin*,  $C_{23}H_{23}NO_6$ , Schmp.  $216-217^\circ$ . Es wurde das salzsaure Salz und die Platinchloridverbindung dargestellt. Jod scheint auf den Körper nicht einzuwirken. *Corybulbin*,  $C_{22}H_{25}NO_4$ , Schmp.  $238-239^\circ$ . Auch von diesem Alkaloide wurde das salzsaure Salz und die Platinchloridverbindung dargestellt. Bei der Einwirkung von Jod entsteht aus dem Corybulbin ähnlich wie aus dem Corydalin unter Austritt von H ein gelber, dem Berberin jedenfalls sehr nahe verwandter Körper. Die genannten Basen verhielten sich gegen Reagentien wie folgt:

(Siehe Tabelle auf nebenstehender Seite.)

*Lentanin*, ein Alkaloid aus *Lentana brasiliensis*, bildet ein weisses, geruchloses, sehr bitteres Pulver, welches in Wasser fast unlöslich, in Alkohol löslich ist. Es wird von Bueza und Negreta als sehr energisches Antisepticum gerühmt. Dosis 1 g<sup>2)</sup>.

Eine vergleichende Untersuchung über die Alkaloide der Samen der blauen und der weissen Lupine von Sherman

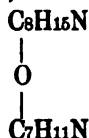
1) Arch. d. Pharm. Bd. 284, Heft 7. 2) Aus dem Bericht der vereinigten Chininfabriken Zimmer u. Co. in Frankfurt a. M.

	Corydalin.	Reducirtes Dehydrocory- dalin.	Bulbocapnin.	Corycaevin.	Corybulbin.
Concentr. Schwefel- säure.	Nach langer Zeit roth, dann violett.	—	orange, nach 15 Min. violett.	schmutzig grün, dann braun, schliesslich violett.	—
Concentr. Schwefel- säure bei 100°.	—	—	violett.	dunkelgrün.	—
Concentr. Salpeter- säure.	gelb.	gelb.	rothbraun.	roth.	gelb.
Erdmann's Reagens	gelb, bald grün, schliesslich violett.	gelb, grün und violett.	blau, dann blauviolett.	schmutzig grün.	gelb.
Fröhde's Reagens.	gelb, blass- grün, dann hellblau.	gelb und blau.	dunkelblau.	dunkelgrün.	roth, braun, dann grün.
Vanadin - Schwefel- säure.	gelb, dann grün und blau.	gelb, grün blau.	hellblau, dunkler werdend.	dunkelgrün.	braun, dann grün.

Davis<sup>1)</sup> lieferte die folgenden Resultate: 1. Den Alkaloïden — *Lupanine* — jener Samen kommt, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Siebert und von Soldaini, die Formel  $C_{15}H_{24}N_2O$  zu. 2. Das „zerfliessliche“ Lupanin, welches Soldaini aus den Samen der weissen Lupine isolirte, ist identisch mit dem „flüssigen“ Lupanin desselben Untersuchungsmaterials. 3. Das „flüssige“ und das „zerfliessliche“ Lupanin der weissen Lupine sind identisch mit dem flüssigen Alkaloïd, welches Siebert als „Lupanin“ aus den Samen der blauen Lupine darstellte. 4. Die genannten Lupanine sind weder als flüssige, noch als zerfliessliche zu bezeichnen, da sie sämmtlich leicht in den festen krystallisirten Aggregatzustand übergeführt werden können. Sie krystallisiren aus Petroleumäther in farblosen, bei 44° C. schmelzenden Nadeln, deren wässerige Lösung rechtsdrehend ist. Diese Lupanine, deren Identität weiter durch den chemischen und krystallographischen Vergleich zahlreicher Salze bewiesen wurde, mögen daher als Rechts-Lupanin:  $C_{15}H_{24}N_2O$ , bezeichnet werden. 5. Dem festen, bei 99° C. schmelzenden Alkaloïd, welches Soldaini aus den Samen der weissen Lupine isolirte, kommt, in Uebereinstimmung mit den Angaben dieses Forschers, ebenfalls die Formel  $C_{15}H_{24}N_2O$ , bez.  $C_{20}H_{48}N_4O_2$  zu. Dasselbe ist als eine racemische Vereinigung gleicher Mole-

1) Apoth. Ztg. 1896, 94.

küle Rechts- und Links-Lupanin anzusprechen. Durch Ueberführung in das Rhodanid kann dieses bei 99° C. schmelzende, optisch inactive Alkaloid in seine Componenten: Rechts-Lupanin und Links-Lupanin gespalten werden. 6. Die aus den Rhodaniden jener Rechts- und Links-Lupanine isolirten freien Basen bilden farblose, bei 44° C. schmelzende Nadeln. 7. Die Rechts-Componente des bei 99° C. schmelzenden inactiven Lupanins ist identisch mit dem Rechts-Lupanin der weissen und der blauen Lupinensamen. 8. Durch Zusammenbringen gleicher Gewichtstheile des je bei 44° C. schmelzenden Rechts- und Links-Lupanins in wässriger Lösung wird das bei 99° C. schmelzende inactive Lupanin regenerirt. 9. Die Lupanine enthalten weder eine Hydroxyl- noch Methoxyl- noch Keton- noch Aldehydgruppe. 10. Das Hydrochlorid des Rechts-Lupanins lässt sich in alkoholischer Lösung durch Brom, unter Aufnahme von Wasser, in zwei neue Basen:  $C_8H_{15}NO$  und  $C_7H_{11}NO$  zerlegen. Da letztere Basen je eine Hydroxylgruppe enthalten, so dürfte die Formel des Lupanins in



aufzulösen sein.

Aus den Litteraturangaben über die gelbe Lupine geht mit Sicherheit nur hervor, dass deren Samen 2 Alkaloide, das krystallisirte *Lupinin* und das flüssige *Lupinidin* enthalten. Für ersteres existiren 5 Formeln (von Beyer, Siewert, Schulz, Liebscher und Baumert aufgestellt), für letzteres nur eine und zwar von Baumert. Untersuchungen, welche Berend auf Veranlassung von Schmidt ausführte, ergaben, dass nur die Angaben von Baumert richtig sind, wonach dem krystallisirten Lupinin die Formel  $C_{21}H_{46}N_2O_2$  und dem flüssigen Lupinidin die Formel  $C_8H_{15}N$  zukommt; die letztere Formel ist möglicherweise zu verdoppeln. Bei der Untersuchung der Samen der schwarzen Lupine wurde von C. Gerhard festgestellt, dass dieselben die gleichen Alkaloide enthalten wie die Samen der gelben Lupine. Aus den Samen der perenirenden Lupine isolirte C. Gerhard eine Base, welche sich dem Rechts-Lupanin der weissen und blauen Lupine sehr ähnlich verhielt. Ueber die Beziehungen dieses Alkaloids zu denen der anderen Lupinenarten sind weitere Untersuchungen im Gange<sup>1)</sup>.

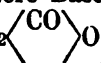
Aus Nüssen aus Neu-Guinea (von Illipe Mac Clayana), welche die Samen einer grossen fleischigen Frucht bilden, konnte L. Spiegel<sup>2)</sup> ein neues Glykosid, das *Macleyin* isoliren. Dasselbe ist krystallinisch, zerfliesst an der Luft zu einem hellen Sirup, löst sich kaum in Aether und Chloroform, schwer in heissem Alkohol und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{17}H_{32}O_{10}$ . Durch

1) Apoth. Ztg. 1896, No. 87.

2) Chem. Ztg. 1896, 970.

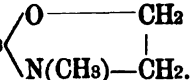
Erhitzen mit Salzsäure erfolgt Spaltung unter Bildung von d-Glykose und einem vom Verfasser *Macleyetin* genannten Körper, der harzartig ist und bei 209—210° schmilzt. Das Macleyin wirkt local stark reizend und übt auch auf die Muskulatur eine directe Wirkung aus, indem es eine eigenthümliche Starrheit hervorruft.

Eine Tabelle über die *Farbenreactionen der Opiumalkaloide* wurde von Pruy<sup>1)</sup> zusammengestellt.

C. Liebermann<sup>2)</sup> hat eine von ihm *Isonarcotin* genannte, dem Narcotin isomere Base  $C_{22}H_{23}NO_7$  erhalten, indem er Opian-  
säure  $(CH_3O)_2.C_6H_2$  

CH.OH und Hydrocotarnin  $C_{12}H_{15}NO_8$  mittels Schwefelsäure condensirte. Das Isonarcotin krystallisirt in weissen Nadeln und färbt concentrirte Schwefelsäure schön karminroth, welche Farbreaction zum Nachweis von Hydrocotarnin, Cotarnin und Opiansäure benutzt werden kann.

M. Freund<sup>3)</sup> hat seine Untersuchungen über das *Thebaïn*  $C_{19}H_{21}NO_8$  fortgesetzt und auf der Naturforscherversammlung zu Frankfurt eine Reihe Spaltungen dieser Base besprochen. Das Thebaïn ist ein Derivat eines dihydrirten Phenanthrens, während das nahe verwandte Morphinum sich von einem Tetrahydroproducte des Phenanthrens ableitet. Die Formel des Thebaïns lässt sich

auflösen in  $(CH_3O)_2C_{14}H_8$  

*Pilocarpinum.* Es giebt kaum eine Droge, bei der die Zufahren nach Menge und Beschaffenheit so wechselten, wie dies bei den Jaborandiblättern der Fall ist. Zählt doch Holmes<sup>4)</sup> in seiner letzten Abhandlung über Jaborandi nicht weniger wie neun Arten mit zusammengesetzten und eben so viel mit einfachen Blättern. Mindestens sieben Arten sind schon in grösseren Partien an den Markt gelangt. Häufig bestehen auch die Importe nicht aus einer Art, sondern sie sind Gemische verschiedener. Der Alkaloidgehalt ist so wechselnd, sowohl in den echten Blättern von *Pilocarpus Jaborandi*, wie in den verwandten Arten, dass sich nur durch die Analyse Gewissheit darüber schaffen lässt. Den echten Blättern am nächsten in der Höhe des Alkaloidgehalts stehen noch die Paraguayblätter (*Pilocarpus Selloanus* v. ?), während die von *Pilocarpus microphyllus* nur ausnahmsweise solche Mengen Pilocarpin enthielten, wie Holmes angiebt; meist waren es kaum wägbare Spuren krystallisirbaren Alkaloids (0,10 bis 0,15%). Auf eine erhebliche Verbilligung des Alkaloids wird schon deshalb nicht zu rechnen sein, weil seine Verwendung eine immer umfangreichere wird. Als neueste ist die gegen Phthisis zu nennen, wo es nach dem Urtheile amerikanischer Aerzte in Verbindung mit Phenol gute Dienste leisten soll<sup>5)</sup>.

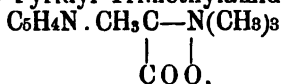
1) Pharm. Ztg. 1896, 647 u. f. 2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, 183. 3) Chem. Ztg. 1896, 806. 4) Pharm. Centralh. 1896, 74.

5) Handelsbericht von Gehe u. Co. 1896, April.



Die *Eigenschaften des Pilocarpinum hydrochloricum*, besonders den Schmelzpunkt desselben, haben Paul und Cownley<sup>1)</sup> widerum zum Gegenstande genauerer Untersuchungen gemacht. Im Gegensatz zu Hager-Fischer-Hartwich's Commentar (194—196°) und der U.-S.-Pharmacopoeia (197°) stellten sie fest, dass das im Handel vorkommende Pilocarpinhydrochlorid zum Theil einen sehr unbestimmten Schmelzpunkt zeigte. Sie fanden bei einem einer bekannten deutschen Firma entnommenen Präparate, dass dasselbe bei 192,2—192,7° anfang zu schmelzen, aber erst bei 196,7° vollständig flüssig geworden war. Paul und Cownley glauben deshalb, dass man im Pilocarpinum hydrochloricum des Handels eine Mischung zweier verschieden zusammengesetzter Salze zu vermuthen habe und dass demzufolge der Schmelzpunkt nicht als sicheres Kriterium für die Reinheit des Präparates zu betrachten sei. Bezüglich des therapeutischen Werthes der jetzt im Handel befindlichen Präparate sind sie nach einer Angabe von Boehringer u. Söhne in Mannheim der Meinung, dass derselbe durch die Abweichungen im Schmelzpunkt nicht beeinträchtigt werde, da durch Versuche bewiesen worden ist, dass die höher schmelzenden Salze genau so wirken, wie die mit niedrigerem Schmelzpunkt. Ob die soeben erwähnten Ungleichmässigkeiten etwa auf die Gegenwart von Jaborin, des beim Eindampfen von Pilocarpinsalzlösungen sich leicht bildenden Zersetzungsproductes, zurückzuführen sind, ist noch zu entscheiden.

Einen Vortrag über die *Constitution des Pilocarpins* hielt P. Knudsen<sup>2)</sup>. Der Vortragende beschrieb einige synthetische Versuche, welche er angestellt hat, um die Richtigkeit der von Hardy und Calmels aufgestellten Constitutionsformel für das Pilocarpin zu prüfen. Hardy und Calmels betrachten dasselbe als das Betaïn der  $\beta$ -Pyridyl-Trimethylamidopropionsäure



während das Nebenalkaloïd, das Pilocarpidin, als das entsprechende Dimethylaminderivat angesehen werden soll. Die beiden französischen Autoren stützen ihre Behauptung auf eine partielle Synthese des Alkaloïds. Vortragender hat nun versucht, das der Hardy-Calmel'schen Pilocarpinformel entsprechende nächst höhere Homologe synthetisch aufzubauen. Er ging vom Aldehydcollidin aus  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\text{C}_2\text{H}_5$ , und gelangte nach einigen Umwandlungen zu dem Keton  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\text{COCH}_3$  und von diesem zu der Picolin-Milchsäure  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\text{CH}_2\text{COH} \cdot \text{COOH}$ . Diese Säure hätte sich, wenn die Anschauung der französischen Autoren richtig gewesen wäre, durch Verwandlung in die entsprechende Brompropionsäure und darauf folgende Digestion mit Trimethylamin in das höhere Homologe des Pilocarpins verwandeln lassen müssen. Statt dessen wurde bei dieser Reaction ausser einigen Nebenproducten aus-

1) Pharm. Journ. 1896, 1378. 437.

2) d. Pharm. Ztg. 1896, 396.

schliesslich Picolin-Acrylsäure erhalten. Aus dieser Beobachtung folgert der Vortragende, dass die von Hardy und Calmels gezogenen Schlüsse über die Constitution des Pilocarpins keineswegs als beweiskräftig angesehen werden können. Bestätigt wird diese Annahme durch die Arbeiten von Herzig und Meyer, die im Pilocarpin nur ein N-Methyl fanden, während nach der Hardy-Calmels'schen Anschauung deren drei hätten vorhanden sein müssen.

*Zur Kenntnis des Hyoscins.* Ladenburg schied bekanntlich 1880 aus dem Merck'schen sogen. amorphen Hyoscyamin mittels Goldchlorid ausser beträchtlichen Mengen Hyoscyamin eine neue, von ihm Hyoscin benannte Base ab, für welche er die Formel  $C_{17}H_{23}NO_3$  aufstellte und die Merck sofort aus Hyoscyamus im Grossen gewann. Der Umstand, dass E. Schmidt die Verschiedenheit des von ihm Scopolamin genannten Alkaloids und des von Ladenburg entdeckten Hyoscins behauptete, gaben O. Hesse<sup>1)</sup> Veranlassung, nachdrücklichst geltend zu machen, dass dem Hyoscin in reiner Form nicht die Formel  $C_{17}H_{23}NO_3$ , sondern die Formel  $C_{17}H_{21}NO_4$  zukommt. Das Hyoscin lässt sich durch sein Goldsalz und sein Bromhydrat leicht von anderen Solanaceenalkaloiden unterscheiden. Ersteres bildet längliche gelbe Blättchen, welche bei 198—199°, meist bei 198° unter Schäumen schmelzen. Das Bromhydrat scheidet sich aus Wasser in grossen glasglänzenden Krystallen ab, die 3 Mol.  $H_2O$  enthalten, welche es im Exsiccator vollständig verliert. Es schmilzt dann bei 181°. Das wasserhaltige Salz schmilzt, rasch auf 100° erhitzt, in seinem Krystallwasser und verliert dann die letzten Reste desselben sehr schwer bei 100°.

*Bemerkungen über Hyoscyamin, Atroscin und das käufliche Scopolaminhydrobromid;* von O. Hesse<sup>2)</sup>. Die Resultate seiner Untersuchungen fasste Hesse wie folgt zusammen: 1. Das käufliche Scopolaminhydrobromid ist im wesentlichen ein wechselndes Gemisch von Hyoscin- und Atroscinhydrobromid; 2. das in diesem Präparat enthaltene Hyoscin  $C_{17}H_{21}NO_4$  ist identisch mit dem Hyoscin von Ladenburg; 3. das Atroscin ist isomer zu dem Hyoscin, entsteht aber nicht aus diesem durch Einwirkung von Kali- oder Natronlauge, Kalium- oder Natriumcarbonat, Kalkhydrat oder Silberoxyd; 4. das Atroscin besitzt andere Eigenschaften als E. Schmidt von dem sogenannten i-Scopolamin im Archiv der Pharm. 1894, Bd. 232, 393, angegeben hat; 5. das Atroscinhydrobromid wirkt wesentlich anders als nach Uhthoff und Axenfeld vom reinen Hyoscinhydrobromid (= stark drehenden Scopolaminhydrobromid von E. Schmidt) und schwach drehenden käuflichen Scopolaminhydrobromid gefunden wurde.

*Ueber die Constitution des Scopolaminum hydrobromicum.* Den Annahmen Hesse's trat E. Schmidt entgegen. Er betonte dabei zuerst, dass es ihm trotz sehr zahlreicher Arbeiten über Sco-

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1896, Heft 11.

2) Apoth. Ztg. 1896, 312.

poliawurzel und Hyoscyamussamen niemals möglich gewesen sei, Hyoscin oder das Hesse'sche Atroscin aufzufinden. Wohl aber hat er bei der Untersuchung verschiedener Handelsmarken von Scopolaminhydrobromid die Beobachtung gemacht, dass das optische Verhalten derselben, unbeschadet ihrer Wirkung, nicht immer das Gleiche ist, obgleich sich Verschiedenheiten in der Krystallform und in den durch Barytwasser erzeugten Spaltungsproducten (Scopolin und Atropasäure) nicht haben nachweisen lassen. Die schon früher von Schmidt und auch von Hesse gemachten Beobachtungen, dass das Drehungsvermögen des Scopolamins durch Einwirkung von Silberoxyd oder von Natronlauge fast aufgehoben bzw. sehr vermindert werden kann, liefern für das schwankende Drehungsvermögen des Scopolaminhydrobromids eine Erklärung, die noch dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass es Prof. Schmidt thatsächlich gelungen ist, aus derselben Scopoliawurzel, je nach den Bedingungen der Darstellung ein normal oder ein schwach drehendes Hydrobromid zu isoliren. Die Verschiedenheit des Drehungsvermögens des käuflichen Scopolaminhydrobromids dürfte nach Schmidt demnach nur durch einen Gehalt desselben an inactivem Scopolamin bedingt werden, eine Base, die in der normalen Scopoliawurzel nicht vorhanden ist, aber unter Umständen bei der Darstellung des Scopolamins gebildet wird. Verf. schlug deshalb vor, die von Hesse angegebene Bezeichnung Atroscin zu streichen, da es sich dabei nicht um einen neuen Körper, sondern lediglich um die erwähnte inactive Modification des längst bekannten Scopolamins handelt. Diesen Ausführungen liess O. Hesse eine Entgegnung folgen, in welcher er sowohl die von Schmidt angewendete Untersuchungsmethode als auch dessen Schlussfolgerungen bemängelte, und auf Grund seiner bisherigen Arbeiten und der demnächst zu veröffentlichenden Resultate über die therapeutische Wirksamkeit von Atroscin und Hyoscin nochmals feststellte, dass das käufliche Scopolaminhydrobromid im Wesentlichen ein Gemisch von Hyoscin- und Atroscinhydrobromid sei, dass das Atroscin isomer, aber nicht identisch mit Hyoscin sei und andere Eigenschaften besitze als das von Schmidt erwähnte inactive Scopolamin, und dass schliesslich das Atroscinhydrobromid andere Wirkungen zeige, als die stark bzw. schwach drehenden Scopolaminhydrobromide<sup>1)</sup>.

*Ueber das Hyoscin; von O. Hesse<sup>2)</sup>.*

*Zur Geschichte des von Ladenburg entdeckten und von E. Schmidt Scopolamin genannten Hyoscins; von O. Hesse<sup>3)</sup>.*

*Ueber das Hyoscin; von Ernst Schmidt<sup>4)</sup>.*

*Ueber das Scopolamin; von Ernst Schmidt<sup>5)</sup>.*

*Ueber Scopolaminum hydrobromicum und Scopolin; von Ernst Schmidt<sup>6)</sup>.*

1) Apoth. Ztg. 1896, No. 31.  
1896, 394.

4) Ebenda 1896, 352.

2) Ebenda 1896, 351.

5) Ebenda 1896, 321.

3) Ebenda

6) Ebenda 1896, 260.

Gleichzeitig mit seinen Arbeiten über Scopolaminhydrobromid hat E. Schmidt<sup>1)</sup> auch die Resultate seiner Untersuchungen über die *Constitution des Scopolins* veröffentlicht. Danach steht dieses Spaltungsproduct des Scopolamins, welchem die Formel  $C_8H_{13}NO_2$  zukommt, dem Tropin in chemischer Beziehung sehr nahe. Es ist gegen Oxydationsmittel zwar widerstandsfähiger als letzteres, zeigt sich aber Baryumpermanganat gegenüber ganz analog dem Tropin, indem sich aus dem tertiären Scopolin  $C_7H_{10}O_2NCH_3$  das secundäre Scopoligenin  $C_7H_{10}O_2NH$  bildet, gleichwie aus Tropin das Tropigenin entsteht.

*Ueber das Taxin*, das Alkaloïd der Blätter und Samen von *Taxus baccata*, bringt S. Vreven<sup>2)</sup> neue Beobachtungen. Die Identitätsreaction mit Schwefelsäure wird vom Verfasser wie folgt modificirt: Man lässt einige Tropfen der ätherischen Alkaloïdlösung auf einer Porcellanplatte verdampfen und fügt einige Tropfen conc. Schwefelsäure zum Rückstand, worauf die Berührungsstellen der Säure mit dem Alkaloïd sich schön roth färben. Giebt man ferner zu dem in einem Reagensglase befindlichen Rückstande der ätherischen Lösung des Alkaloïds etwas conc. Salpetersäure, so entsteht eine blassblaue Färbung, die auf Zusatz von rauchender Salzsäure rosenroth wird. Besser tritt die Reaction hervor, wenn man die ätherische Lösung in einem porcellanen Tiegeldeckelchen verdampfen lässt und dieses über einen Tiegel stellt, in welchem sich etwas conc. Salpetersäure befindet. Nach einigen Minuten färbt sich das Taxin unter dem Einflusse der Salpetersäuredämpfe grünblau. Legt man dann den Deckel auf einen mit rauchender Salzsäure beschickten Tiegel, so geht das Grün in ein schönes Rosa über, welches unter dem Einflusse von Ammoniakdämpfen verschwindet. Das Taxin gewinnt Verfasser in der Weise, dass er die zerkleinerten Blätter mit Weinsäure enthaltendem Wasser extrahirt und die erhaltenen Flüssigkeiten auf 150 g einengt. Er mischt dann mit Sand, extrahirt mehrere Male mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser, filtrirt die chlorophyllfreien Lösungen, dampft sie bis auf ca. 200 cc ein, decantirt, macht mit Ammoniak alkalisch, erschöpft mit Benzin und engt die Extractionsflüssigkeiten auf 150 cc ein. Beim Erkalten entsteht hierin ein voluminöser Niederschlag, den man vom Benzin durch Decantiren trennt. Das Extractionsgemisch des Benzins schüttelt man unu mit salzsäurehaltigem Wasser aus, worauf die wässerige Flüssigkeit auf Zusatz von Ammoniak das Alkaloïd fallen lässt, welches man mit Aether aufnimmt, aus welchem es durch Eindampfen als amorphe, gelbliche Masse erhalten wird, die man dann, wenn nöthig, durch Aufnehmen mit saurem Wasser, Fällen mit Ammoniak etc. etc. reinigt.

*Verfahren zur Darstellung von Pseudotropin aus Tropin* von Rich. Willstätter in München. D. R.-P. No. 88270. Das

1) Apoth. Ztg. 1896, 260.

2) Annales de Pharm. (Louvain) 1896, No. 4.

Tropin wird mit Alkalien bei höherer Temperatur behandelt, und zwar am besten mit einer amylalkoholischen Lösung von Natrium-amylat. Zu diesem Verfahren gelangte Erfinder durch die Erkenntniss, dass das Pseudotropin, welches von Liebermann als basisches Spaltungsproduct des unter den Nebenalkaloiden des Cocaïns in geringer Menge vorkommenden Tropacocaïns ( $C_{15}H_{19}NO_2$ ) entdeckt wurde, durch gemässigte Oxydation mittels Chromsäure dasselbe Keton ( $C_8H_{13}NO$ ) liefert, wie das Tropin, dass also im Tropin und Pseudotropin das alkoholische Hydroxyl sich an demselben Kohlenstoff befindet, die Isomerie beider folglich keine Stellungsisomerie ist, wie Liebermann<sup>1)</sup> annahm, sondern eine geometrische Isomerie (Cis-trans-Isomerie). Das Pseudotropin soll in Form seiner Tropeïne, namentlich als Benzoylpseudotropeïn zu arzneilichen Zwecken Anwendung finden.

*Darstellung eines Ketons aus Tropin oder Pseudotropin.* D. R.-P. No. 89597 von R. Willstätter in München. Tropin oder das isomere Pseudotropin wird mit der berechneten Menge Chromsäure oxydirt. Das neue Keton  $C_8H_{13}NO$  hat die Eigenschaften einer Base und eines Ketons, schmilzt bei  $41-42^\circ$  und siedet bei  $224-225^\circ$  (corr.). Es soll zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden.

Aus dem bei gemässigter Oxydation des *Tropins* entstehenden Keton, dem *Tropinon*, lassen sich, wie R. Willstätter<sup>2)</sup> gefunden hat, auf dem Wege der Blausäureanlagerung Verbindungen herstellen, welche mit den Spaltungsproducten des Cocaïns und mit letzterem selbst isomer sind. Das Tropinoncyanhydrin liefert bei der Verseifung eine mit dem Ecgonin isomere, von Willstätter  $\alpha$ -Ecgonin genannte wohlkrystallisirte neutrale Verbindung  $C_9H_{15}NO_3$ , welche im Gegensatz zu dem Ecgonin das Carboxyl und Hydroxyl an das nämliche Kohlenstoffatom gebunden enthält. Aus dem  $\alpha$ -Ecgonin lassen sich durch Esterificirung und Benzoylirung nach den von Liebermann und Giesel, sowie von Einhorn und Klein angegebenen Methoden  $\alpha$ -Ecgoninmethylester, Benzoyl- $\alpha$ -Ecgonin und  $\alpha$ -Cocaïn darstellen, sehr gut krystallisirende Verbindungen, welche den entsprechenden Substanzen der Cocaïnreihe ausserordentlich ähneln, aber keine anästhetische Wirkung zu haben scheinen. Das  $\alpha$ -Cocaïn  $C_{17}H_{21}NO_4$  schmilzt bei  $87-88^\circ$ , löst sich fast nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und schmeckt intensiv bitter.

Ein neues, *Yohimbin* genanntes, Alkaloid konnte L. Spiegel<sup>3)</sup> aus einer in Kamerun als Aphrodisiacum benutzten, von einer Apocynacee stammenden Rinde, der Yohimbeherinde, isoliren. Das Yohimbin krystallisirt in mattglänzenden, bei  $231^\circ$  schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform, fast nicht in Wasser. Die Zusammensetzung der Base ist

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, 927.

2) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, 2216.

3) Chem. Ztg. 1896, 970.

wahrscheinlich  $C_{23}H_{32}N_2O_4$  oder  $C_{21}H_{28}N_2O_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ . Physiologisch wirkt das Yohimbin ausserordentlich energisch. Neben dem Yohimbin enthält die Rinde eine noch wenig untersuchte, bei 105 bis 106° schmelzende Base, welche Spiegel *Yohimbenin* nennt.

## VI. Glykoside u. Bitterstoffe.

*Verfahren zur Darstellung einer Verbindung aus Aloin und Formaldehyd* von E. Merck in Darmstadt (D. R.-P. No. 86 449). Versetzt man eine Lösung von Aloin und Formaldehyd mit einem Condensationsmittel, z. B. conc. Schwefelsäure, so scheidet sich eine neue Verbindung als amorpher, gelber, voluminöser Niederschlag ab, der in Wasser, organischen Lösungsmitteln, Ammoniak und Alkalicarbonat nicht, wohl aber (wie reines Aloin) in Natronlauge löslich ist. Aus dieser Lösung, welche sich beim Erhitzen rothgelb färbt, wird das Condensationsproduct durch Säuren wieder abgeschieden. Nach den Elementaranalysen scheint dasselbe gemäss folgender Formel zu entstehen:  $C_{17}H_{18}O_7 + HCOH = CH_2 : C_{17}H_{16}O_7 + H_2O$ . Diese neue Verbindung soll zu Arzneizwecken Anwendung finden, da sie erhebliche Vorzüge vor dem Aloin besitzt, indem sie zufolge ihrer Schwerlöslichkeit anhaltender wirkt und nicht so intensiv bitter schmeckt wie reines Aloin.

*Anemonin*. Im Jahre 1892 hatte H. Beckurts<sup>1)</sup> für Anemonin, den krystallisirbaren, scharfen Bestandtheil aus Anemone-Arten (*A. pulsatilla*; *A. pratensis*) wie aus *Ranunculus acer* die Formel  $C_{10}H_8O_4$  festgestellt. Diese Zusammensetzung wird durch Hans Meyer<sup>2)</sup>, welcher von E. Merck bezogenes Präparat untersuchte, zunächst vollkommen bestätigt. Die krystallographischen Constanten stimmten mit denen der von Frankenheim im Jahre 1850 untersuchten Substanz überein. Von den gebräuchlichen Oxydationsmitteln wird das Anemonin entweder garnicht angegriffen oder total verbrannt. Um zu beweisen, dass die Substanz 2 Carboxylgruppen enthält, studirte Verf. die Einwirkung von Jodalkyl und Alkali auf dieselbe. Es wurden dargestellt: das *Dimethyl-Anemonin*, das *Monomethylanemonin*, das *Diäthylanemonin*, das *Monoäthylanemonin*. Durch Einwirkung von Alkalien wird Anemonin wie dessen Ester in eine amorphe Säure von der Zusammensetzung  $C_{10}H_8O_4 \cdot 2H_2O$  übergeführt; dieselbe amorphe *Anemoninsäure* bildet sich aus Anemonin unter dem Einflusse von Salzsäure, beim Digeriren des Esters mit Salzsäure bildet sich indessen Anemonsäure  $C_{10}H_{10}O_5$ , welche sich in allen Eigenschaften mit der von Beckurts als Anemonsäure beschriebenen Hydratform des Anemonins identisch erwies. Beckurts hielt es für sehr wahrscheinlich, dass das Anemonin einen Carbonylsauerstoff enthalte, welche Annahme Verf. durch Darstellung von Anemonindihydraxidhydrazon bestätigte. Auch Condensationsproducte der Ester des

1) Arch. d. Pharm. Bd. 230, p. 182.  
Bd. XVII. 1896, Heft 4.

2) Monatsh. f. Chemie

Anemonins mit Phenylhydrazin wurden dargestellt. Die Frage, ob der Carbonylsauerstoff einer Aldehyd- oder einer Ketongruppe angehört, entscheidet Verf. auf Grund der allgemeinen Keton- resp. Aldehydreactionen zu Gunsten der Ketongruppe. Im Ganzen bestätigt die Arbeit die Beckurts'schen Befunde, zeigt das Anemonin als das Anhydrid einer Dicarbonsäure, und zwar einer Ketonsäure, und lässt den Stoff als einen gesättigten Körper in der Art der nicht partiell hydrirten, aromatischen Verbindungen betrachten. Am Schlusse der Abhandlung sucht Verf. nach Beziehungen zwischen dem Anemonin  $C_{10}H_8O_4$  und dem Cantharidin  $C_{10}H_{12}O_4$ . Die Entstehung des letzteren im Körper der Gattung Meloë (Maiwürmer, Oelkäfer) denkt er sich in der Weise, dass die Käfer ihr Gift als Anemonin resorbiren und dasselbe zu Cantharidin reducirt wieder von sich geben.

*Arginin*, welches von E. Schulze<sup>1)</sup> seiner Zeit als ein Bestandtheil der etiolirten Keimpflanzen von *Lupinus luteus* aufgefunden wurde, ist jetzt von demselben auch in den Knollen und Wurzeln einiger Pflanzen nachgewiesen worden. Schulze konnte das Arginin  $C_6H_{14}N_4O_2$  abscheiden aus den Knollen der Steckrübe oder des Erdkolrabis und des Topinamburs, sowie aus den Wurzeln von *Ptelea trifoliata*, einer Rutacee. Auch in den Wurzeln der Cichorie scheint Arginin enthalten zu sein. — Sättigt man eine wässrige Lösung von Argininnitrat in der Wärme mit Kupferhydroxyd, so scheiden sich dunkelblaue prismatische Krystalle von *Argininkupfernitrat*  $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$  aus.

*Bryonin*,  $C_{48}H_{80}O_9$ , ist neben dem Bryonidin in *Radix Bryoniae albae* enthalten. Es ist ein Glykosid und bildet ein gelbliches, stark bitter schmeckendes, amorphes Pulver, das sich in Wasser und Weingeist leicht löst. Um Zersetzung zu vermeiden, ist es nöthig, das Präparat unter Luftabschluss an einem trockenen Platze aufzubewahren. Nach J. M. Shaller ist der Gebrauch von Bryonin in allen Fällen von Wassersucht und bei Congestivzuständen der Leber angezeigt. Man verordnet das Bryonin am besten in Form von Granules, deren jedes 1 mg Bryonin enthält. Rp. Bryonini 0,1, Sacchari Lactis 4,0, Gummi arabici 1,0, Sirupi simplicis q. s. ut. f. massa e qua formentur granula Nr. 100, 2stündlich ein Stück zu nehmen<sup>2)</sup>.

Bezüglich einiger *Derivate des Chimaphilins* theilt W. E. Ridenour<sup>3)</sup> Folgendes mit. Chimaphilin ist ein krystallinisches neutrales Princip aus *Chimaphila umbellata* Nuttall und *Chimaphila maculata* Push., das zuerst von S. Fairbanks beschrieben wurde, später fand E. S. Beshore einen bei 236° C. schmelzenden zweiten Körper von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$ , den er für den wirksamen Bestandtheil der Droge erachtete. Im Jahre 1892 isolirte J. C. Peacock das bei 113—114° C. schmelzende Chimaphilin aus *Chimaphila maculata*.

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1896, 352.

2) d. Pharm. Centralh. 1896, 109.

3) Americ. Journ. of Pharm. 1895, Vol. 67. 243.

und *C. umbellata*; ausserdem erhielt er noch drei weitere andere krystallinische Körper von den Schmelzpunkten  $153^{\circ}$  C.,  $166^{\circ}$  C. und  $250^{\circ}$  C. Zur Prüfung des Chimaphilins stellte sich Verfasser dasselbe durch wässerige Destillation grob gepulverter *Chimaphila umbellata* dar, die erhaltenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt und hatten dann einen Schmelzpunkt von  $114^{\circ}$  C. Dieselben erregen auf der Haut ein brennendes Gefühl. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_{24}H_{21}O_4$ . Durch Behandeln der äth. Chimaphilinlösung mit trockenem Chlorgas entsteht die hellgelbe, nadelförmig krystallisirte, bei  $93-94^{\circ}$  C. schmelzende Tetrachlorverbindung  $C_{24}H_{21}O_4Cl_4$ . Das ebenso dargestellte Bromderivat bildet tafelförmige Krystalle, die sich jedoch an der Luft zersetzen. Löst man Chimaphilin in chemisch reiner Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und bringt die Lösung eine Stunde lang im Wasserbade auf  $90^{\circ}$ , so schießen nach dem Erkalten massenweise citronengelbe tafelförmige Krystalle an, die nach mehrfacher Umkrystallisation aus alkoholfreiem Aether einen Schmelzpunkt von  $153-154^{\circ}$  C. zeigten. Krystallisirt man aus Alkohol um, so findet unter Bildung harzartiger Körper eine Zersetzung des Präparates statt. Dasselbe scheint ein Nitroderivat eines Oxydationsproductes des Chimaphilins zu sein. Aus dem von Chimaphilin befreiten Rückstand von *Chimaphila umbellata* erhielt Verfasser durch Anziehen mit Petroleumäther eine körnige Substanz, die beim Auskrystallisiren aus Chloroform in farblosen Krystallen anschoss. Dieselben zeigen zwar nicht den von Beshore für die Verbindung  $C_{10}H_{19}O$  angegebenen Schmelzpunkt von  $250^{\circ}$  C., scheinen aber doch mit ihr identisch zu sein. Die Krystalle sind nahezu geschmacklos, sorgfältig auf einem Platinblech erhitzt, schmelzen sie zunächst, um sich dann anscheinend unzersetzt zu verflüchtigen. Sie lösen sich leicht in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether, absol. Alkohol und Petroleumäther. Die aus Chloroform hergestellte Lösung erregt auf der Haut leichtes Brennen.

Das *Convolvulin*, das Glykosid der Jalapenwurzelknollen, liefert nach Höhnel<sup>1)</sup> beim Behandeln mit Alkalien zwei Glykosidsäuren, die Convolvulin- und die Purginsäure. Erstere wird durch Mineralsäuren in Glykose, Decylensäure und Oxylaurinsäure, letztere bei gleicher Behandlung in Glykose und bei  $51^{\circ}$  schmelzende Oxyptadecylsäure gespalten.

*Ueber Coronilla und Coronillin* haben F. Schlagdenhauffen und E. Reeb<sup>2)</sup> umfangreiche Arbeiten unternommen, um die Botanik und Pharmakologie dieser Pflanzen festzustellen. Es wird zunächst dargelegt, dass *Coronilla scorpioides*, von Manchen zu einer anderen Gattung gezählt, in der That eine *Coronilla* sei. Zu diesem Ergebnisse verhalten vor Allem die Früchte, deren Morphologie wie Anatomie mit der der übrigen *Coronilla*-Früchte übereinstimmt. Auch die Loupenansicht des Querschnitts der

1) Chem. Ztg. 1896, 521.  
1896, No. 18. 19. 20 (Abbild.).

2) Ztschr. allg. österr. Ap.-Ver. XXXIV,



Wurzel zeigt bei den einzelnen Arten keine wesentlichen Unterschiede. Zur chemischen Untersuchung wurden vor allem die Samen von *C. scorpioides* herangezogen. Mittels Petroläther wurden 4,333 % fettes Oel vom specifischen Gewicht 0,92 gewonnen, welches zum Theil in Alkohol löslich ist, mit Salzsäure grün, mit Salpetersäure erst rosa, später grün, schliesslich orangegelb wird. Mit Schwefelsäure wird es braun und nach Zusatz einer Spur Eisenchlorid violett. Es wurden aus dem Oele Cholesterin, Lecithin, Arachinsäure, Stearin- und Palmitinsäure gewonnen. Aus dem extrahirten Pulver wurde durch Erschöpfen mit verdünntem Alkohol (1 + 1) ein krystallisirender Körper „*Pseudocumarin*“ von der Zusammensetzung  $C_7H_4O_2$  gewonnen, der beim Erhitzen Cumaringeruch entwickelte. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Extractdicke eingedampft und das Extract wieder in Alkohol von 95° in dem Verhältnisse von 3 L. Spiritus zu 50 g Extract gelöst; die Lösung wurde nach erfolgter Klärung filtrirt und der Alkohol abgezogen. Den Rückstand löste man in Wasser und schüttelte ihn in Aether aus. Nach Trennung der beiden Schichten wurde die wässrige Lösung auf 100 g eingedampft und im Wasserbade mit Natrium- und Magnesiumsulfat zersetzt. Nach dem Erkalten schied sich eine dicke Masse von der Salzlösung ab, worauf man letztere abgoss, die Masse in Spiritus löste und nach Filtration mit Bleiessig zersetzte. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtrirt, eingetrocknet, noch einmal in Wasser gelöst und schliesslich über Porzellanerde filtrirt und eingetrocknet. Der Rückstand wurde mit siedendem Chloroform und Aether gewaschen, in sehr wenig Alkohol gelöst und mit Aether gemischt. Nach der Filtration erhielten die Verfasser eine schwachgelbe Lösung, welche sie auf Glasplatten eindampften. Die pulverisirte Substanz, ein bernsteingelbes Pulver, nennen Verfasser „*Coronillin*“. Das Coronillin ist in Wasser, Alkohol, Aceton und Amylalkohol leicht, in Chloroform und Aether wenig löslich und besitzt die Zusammensetzung  $C_7H_{12}O_5$ . Es hat die Eigenschaften eines Glykosids und spaltet sich unter dem Einflusse verdünnter Säuren wie folgt:  $2(C_7H_{12}O_5) + 3H_2O = C_8H_{18}O_7 + C_6H_{12}O_6$ . Mit Schwefelsäure, Schwefelsäure und Brom, mit Eisenchlorid und Jodkalium giebt das Coronillin ungefähr dieselben Reactionen, wie die verschiedenen Digitalinmarken des Handels; Coronillin giebt aber nicht wie Digitalin die blaue Farbe mit dem Reagens von Lafon. Von anderen Glykosiden wie von Digitalin unterscheidet es sich dadurch, dass es mit Salpetersäure und einer Spur Kupferchlorid eine kirschrothe bis rothbraune, so charakteristische Färbung giebt, dass man auf diese Weise noch 0,00029 g des Körpers nachweisen kann. Mit Hülfe der Reaction kann man das Pulver der Coronillasamen in Brod, Bier, Gemüse etc. nachweisen. Die physiologischen Versuche ergaben, dass das Coronillin ein der Digitalis sehr nahestehendes Herzgift ist. Klinisch-therapeutische Versuche von Haushalter und Spillmann ergaben folgendes: Coronillin kann als ein Herzmittel be-

trachtet werden, welches auf gewisse, durch Mangel an Energie des Herzmuskels verursachte Symptome günstigen Einfluss ausübt. Die wohlthätige Wirkung offenbart sich rasch nach dem Einnehmen des Medicaments, verschwindet aber grösstentheils, sobald man die Verabreichung desselben unterbricht. *Coronilla* bewirkt eine Verstärkung des Blutdrucks, eine Zunahme der Diurese, verringert die Oedeme und die Dyspnoë. *Coronilla* ist unwirksam in denselben Fällen, wo auch *Digitalis* unwirksam ist, d. h. wenn der Herzmuskel stark entartet ist; in allen Fällen wo *Digitalis* wirksam ist, ist *Coronillin* auch wirksam; in einigen Fällen hat *Coronilla* Erbrechen und Durchfall verursacht.

Ueber den Nachweis der *Digitalis*-Glykoside und ihrer Spaltungsproducte durch eisenhaltige Schwefelsäure. H. Kiliani<sup>1)</sup> fand im Verein mit Munkert, dass man ein tadelloses und sicheres Reagens auf die verschiedenen Digitalisstoffe erhält, wenn man 100 cc reiner conc. Schwefelsäure mit 1 cc einer durch Auflösen von 5 g käuflichem Ferr. sulf. oxydat. pur. in 100 cc Wasser bereiteten Lösung vermischt. — *Digitalinum verum* färbt sich mit dem Reagens goldgelb, um sich dann mit rother Farbe, die bald in rothviolett übergeht, zu lösen. Man darf nur wenig Glykosid nehmen. — *Digitaligenin* liefert dieselben Erscheinungen mit grösserer Intensität. — *Digitoxin* wird sofort ganz dunkel, worauf eine klare, schmutzig braunrothe Lösung entsteht. — *Digitoxigenin* färbt die Säure eigenartig roth mit starker Fluorescenz. — *Digitonin* und *Digitogenin* geben keine Reaction. Die Digitoxinreaction wird charakteristischer bei Combination der obigen mit der Kellerschen Methode. Man vermischt 100 cc Eisessig mit 1 cc obiger Eisenlösung, löst in 3—4 cc dieser Flüssigkeit etwas Digitoxin und schichtet darunter eisenhaltige Schwefelsäure; an der Grenze beider Flüssigkeiten entsteht sofort eine tief dunkle Zone, nach ca. 30 Minuten ist der ganze Eisessig indigoblau. Ein Gemenge von Digitalin und Digitoxin färbt die Schwefelsäure rothviolett und gleichzeitig den Eisessig indigoblau. Mit Hülfe der Reaction ermittelte Verf., dass die Samenglykoside kein Digitoxin enthalten, sowie, dass es nur ein Digitoxin giebt, so dass in Zukunft die Praefixa  $\alpha$  und  $\beta$  zu beseitigen sind.

Auf diese Arbeit nimmt Em. Bourquelot Bezug in einer Skizze betitelt: *Die Frage der Glykoside der Digitalis und der Spaltungsproducte derselben*<sup>2)</sup>. Schmiedeberg stellte die Anwesenheit von vier activen Principien hin, davon zwei, das *Digitonin* und das *Digitalin* in Wasser löslich, die andern beiden, das *Digitalin* und *Digitoxin* darin unlöslich seien. Sein Digitalin ist in Chloroform unlöslich, das Digitoxin löslich. Kiliani und Houdas zeigten später, dass die beiden ersten Glykoside identisch seien. Kiliani behielt dafür den Namen „Digitonin“ bei, Houdas

1) Arch. d. Pharm. Bd. 234, 1896, Heft 4.

2) Journ. de Pharm. 6 Ser. Tome IV, 1896, No. 1 (Juli).

nannte das Glykosid „Digitalein“, im Jahre 1895 stellte Kiliani<sup>1)</sup> endlich als unmittelbar wirksame Digitalisprincipien auf: 1. *Digitonin*, krystallisirbar, löslich in Wasser, 2. *Digitalinum* (Schmiedeberg) *verum*, amorph, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, 3. *Digitoxin* (Schmiedeberg), krystallisirbar, löslich in Chloroform. Digitonin spaltet sich beim Erwärmen mit Salzsäure in Digitogenin, Dextrose und Galactose. Digitalinum verum spaltet sich in Dextrose, einen Zucker Namens Digitalose und einen Körper Namens „Digitaligin“, in weissen Nadeln krystallisirbar. (Das Boehm'sche Digitaligenin ist physiologisch wirkungslos.) Auch das Digitoxin ist nach Kiliani — entgegen der Schmiedeberg'schen Annahme — ein Glykosid; es ist in einen krystallisirbaren Körper Namens „*Digitoxigenin*“ und einen Zucker Namens „*Digitoxose*“ spaltbar. Bourquelot hat den dringenden Wunsch an der Hand dieser nun feststehenden That-sachen die Zusammensetzung der verschiedenen französischen „*Digitaline*“, die alle Gemische sind, festgestellt zu sehen und hofft die Erfüllung dieses Wunsches auf Grund der in der vorhergegangenen Arbeit skizzirten Schwefelsäure-Eisen-Reaction.

✓ *Ueber Digitoxin* verschaffte Kiliani<sup>2)</sup> weitere bemerkenswerthe Aufklärungen. Im vorigen Jahre hatte er berichtet, dass Aether aus Digitalisblätterextract ein Glykosid aufnimmt, welches jedenfalls mit Digitoxin identisch ist. Zunächst wird nun diese Identität bewiesen. Das nach Schmiedeberg's Methode von Merck dargestellte  $\alpha$  Digitoxin ergab bei der Analyse fast genau dieselben Zahlen wie das  $\beta$  Digitoxin des Verfassers, nämlich:  $\alpha$  Digitoxin C 63,14 resp. 63,45 und H 8,68 resp. 8,60,  $\beta$  Digitoxin C 63,66 resp. 63,36, 63,21 und 63,91 und H 8,13 resp. 8,34 8,51 und 8,68. Die beiden Präparate haben ferner denselben Schmelzpunkt und verhalten sich auch bei der Spaltung vollkommen gleich etc. Die Präfixa  $\alpha$  und  $\beta$  sind also überflüssig. Das Digitoxin ist in Digitoxigenin und Digitoxose spaltbar. *Digitoxigenin* ist nach den vom Verf. mitgetheilten Verfahren in sehr charakteristischen, farblosen Krystallen darstellbar, die bei 230° schmelzen und jedenfalls die Zusammensetzung  $C_{22}H_{32}O_4$  besitzen. Es wurde eine Kaliumverbindung und aus dieser die Baryum- und die Calciumverbindung hergestellt. Der Zucker *Digitoxose* bildet, nach Kiliani dargestellt, schöne Krystalle, vom Schmp. 101° und besitzt wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_4$  oder  $C_9H_{18}O_6$ . Drehungsvermögen. ( $\alpha$ )D = + 46°. *Zusammensetzung des Digitoxins*. Lässt man obige Formeln gelten, so ergibt sich für Digitoxin die Zusammensetzung  $C_{31}H_{50}O_{10}$ , eine Formel, welche Arnaud für eine „*Digitaline cristallisée*“ berechnete. Kiliani vermuthet, dass neben dem Digitoxigenin und der Digitoxose bei der Spaltung des Digitoxins noch ein weiteres, leicht flüchtiges Spaltungsproduct entstehe. In den Digitalissamen wurde Digitoxin nicht aufgefunden, wohl aber wurde daraus Digitoxigenin in relativ reichlicher Menge erhalten.

1) Arch. d. Pharm. 1895.

2) Ebenda 1896, Heft 7.

*Galactit* nennt H. Ritthausen<sup>1)</sup> einen von ihm aus den Samen der gelben Lupine erhaltenen schön krystallisirenden Körper, welcher nicht die Zusammensetzung eines Kohlehydrats besitzt, bei der Hydrolyse aber mehr als 60 % Galactose liefert. Das Galactit hat die empirische Formel  $C_6H_{18}O_7$ , es bildet farblose, dünne, sehr regelmässig gestaltete sechsseitige Blättchen. Die Krystalle sind in Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol leicht löslich, nicht in Aether, werden vielmehr durch letzteren ausgefällt. Eine nähere Untersuchung des Galactits ist noch nicht ausgeführt.

*Gaultherin*, das Glykosid der *Betula lenta* ist neuerdings auch in *Monotropa Hypopitys* nachgewiesen worden, nachdem vorher Bourquelot<sup>2)</sup> schon Salicylsäure-Methylester in dieser Pflanze gefunden hatte.

*Leucodrin*. Diese früher als *Proteacin* bezeichnete Substanz wurde von E. Merck aus den Blättern von *Leucodendron cinnamum* dargestellt und Leucodrin genannt. O. Hesse<sup>3)</sup> stellte dasselbe dar, indem die zerkleinerten Blätter mit Aether extrahirt wurden. Der Aetherauszug wird dann mit heissem Wasser behandelt, mit Bleiacetatlösung gefällt, die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure entbleit, concentrirt und mit Aether ausgezogen. Das beim Verdunsten der Lösung hinterbleibende Leucodrin wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das Leucodrin  $C_{18}H_{20}O_9$  bildet farblose, bei  $212^\circ$  schmelzende Prismen. Es schmeckt intensiv bitter, ist gut löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Chloroform, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde Triacetylleucodrin  $C_{18}H_{17}(C_2H_3O)_3O_9$  erhalten. Das Leucodrin ist ein Alkohol und enthält 3 Hydroxylgruppen. In welcher Form die übrigen Sauerstoffatome vorhanden sind, ist noch zu ermitteln.

*Osthin* nennt E. Merck<sup>4)</sup> einen Körper, welchen er neben den bereits bekannten Peucedanin, Oxypeucedanin und Ostruthin aus der Meisterwurzel, *Imperatoria ostruthium*, abgeschieden hat. Das Osthin  $C_{15}H_{16}O_5$  krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, feinen verfilzten, schwach gelblich gefärbten Nadeln, welche in Wasser nicht löslich sind. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in dunkelroth übergeht; von Ammoniak und den Alkalien wird es leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Durch Acetylirung gelangte Merck zum Monoacetylosthin  $C_{15}H_{15}O_5(CO \cdot CH_3)$  und zum Diacetylosthin  $C_{15}H_{14}O_5(CO \cdot CH_3)_2$ .

Einen krystallisirten Bitterstoff aus *Plumiera acutifolia* erhielt E. Merck<sup>5)</sup>. Der Bitterstoff krystallisirt aus Wasser in weissen, aus radial gelagerten Säulen bestehenden Warzen, welche einen stark bitteren Geschmack besitzen und nach vorgehender

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 29, 896.

1896, 423.

3) Liebigs Annal. 1896, 290. 814.

1896, 8.

5) Merck's Bericht 1896. 11.

2) Durch Pharm. Post

4) Ber. v. E. Merck

Sinterung bei 157—158° unter Gasentwicklung schmelzen. Als Formel liess sich  $C_{67}H_{76}O_{88} + 2H_2O$  aufstellen. — Dieser Bitterstoff ist nicht identisch mit dem von Boorsma aus der Rinde von *Plumiera acutifolia* isolirten Pflanzenstoff, welchen er mit Plumierid bezeichnet hat.

O. Hesse<sup>1)</sup> gelangte bei Untersuchung der Wurzel von *Rumex nepalensis* zu dem Ergebniss, dass dieselbe nicht wie die den Rhabarber liefernde Rheumart Chrysophansäure, sondern eine damit isomere Säure  $C_{15}H_{10}O_4$  (*Rumicin*) enthält, die bei 186—188° schmelzende, gelbe, glänzende Blättchen bildet. Weiter enthält die Wurzel eine Verbindung  $C_{17}H_{14}O_4$  (*Nepalin*), die in orangerothen, bei 136° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und einen in grünlichgelben Prismen krystallisirenden Körper  $C_{18}H_{16}O_4$  (*Nepodin*) vom Schmelzpunkt 158°.

*Salicin* spaltet sich unter der katalytischen Einwirkung von Säuren nach Noyes und Hall<sup>2)</sup> in Dextrose und Saligenin gemäss der Gleichung:  $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$ . Die ursprüngliche Linksdrehung des Salicins wandelt sich dabei in eine von der Dextrose herrührende Rechtsdrehung um, wodurch sich der Reactionsverlauf leicht controliren lässt.

Einen Beitrag zur Kenntnis einiger Saponinsubstanzen lieferte W. v. Schulz<sup>3)</sup>: 1. Ueber die rothe Seifenwurzel. Das nach dem Verfahren von Kobert dargestellte wirksame Princip, welches Verf. „*Saporubrin*“ nennt, ist ein amorphes Pulver von scharfem Geschmack, welches sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, jedoch nicht in absolutem Alkohol löst, mit Alkohol und Schwefelsäure beim Erwärmen grünblaue Lösung giebt, das Drehungsvermögen — 5,44°, die Zusammensetzung:  $4(C_{18}H_{28}O_{10}) = C_{72}H_{112}O_{40}$  besitzt, in welcher drei alkoholische Hydroxylgruppen nachgewiesen wurden, und sich unter dem Einfluss verdünnter Schwefelsäure in Sapogenin und Zucker spaltet. Die Zusammensetzung des Sapogenins ist je nach der Art der Spaltung eine verschiedene. Die mitgetheilten Formeln schwanken zwischen  $C_{14}H_{26}O_2$  und  $C_{18}H_{27}O_6$ . Die rothe Seifenwurzel enthielt 3,45 % Saporubrin. Unter Berücksichtigung der vergleichenden Untersuchungen mit andern Saponinsubstanzen sind die Ergebnisse folgende: Die rothe Seifenwurzel enthält als wirksame Substanz ein Glykosid, welches sich als ein Methylsapotoxin erwiesen hat. Wir haben also ein Quillajasapotoxin, ein Agrostemmasapotoxin, ein Sapindussapotoxin, ein Sapotoxin der weissen Seifenwurzel und ein Methylsapotoxin der rothen Seifenwurzel zu unterscheiden, welches letztere vom Verf. Saporubrin benannt worden ist. Alle diese fünf Körper haben chemisch grosse Aehnlichkeit, sind ihren Wirkungen nach aber nicht identisch. Wohl aber gehören alle zur Gruppe der sogen. Saponinsubstanzen. Diese Bezeichnung stammt noch aus der Zeit,

1) Ann. d. Chem. 1896, 291. 812.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 1895, 240.

3) Arbeiten des Pharmakol. Inst. Dorpat. XIV, 1896, Stuttgart, F. Enke.

wo man sie für identisch hielt und alle mit dem Namen Saponin belegte, während neuere Untersuchungen durchaus gegen ein einheitliches Saponin oder Sapotoxin sprechen. Die Benutzung der rothen Seifenwurzel zum Waschen sowie als Zusatz zu Holzthee erklärt sich aus den allgemeinen Wirkungen der Substanzen der Gruppe einigermaassen. Es wäre die Aufgabe der praktischen Aerzte, die Wirkung des Saporubins bei Syphilis klinisch zu ermitteln zu suchen.

## 2. Ueber einige *wirkliche oder vermeintliche Saponinsubstanzen*.

A. Das mit Baryt gereinigte *Saponin* (Quillajasapotoxin) des Handels verliert durch das Reinigungsverfahren an Wirksamkeit, wie Versuche von Kobert und anderen ergeben haben und Verfasser von neuem zeigt. B. Untersuchungen von Roskastanienextract ergaben, dass in der Frucht von *Aesculus Hippocastanum* eine bis jetzt unbekannte Substanz enthalten ist, welche glykosidischer Natur zu sein scheint und in wässriger Lösung bei neutraler und alkalischer Reaction schäumt. Die Substanz gehört zu dem Saponinen und ist stark giftig. C. *Yucca-* und *Herniaria-Saponin*. Ersteres bildet, aus *Yucca filamenta* dargestellt, ein schneeweisses, in Wasser unlösliches, in Alkohol nur bei grosser Hitze lösliches Pulver, dessen Zusammensetzung vom Verf. zu  $C_{24}H_{40}O_{10}$  ermittelt wurde. Bei Thierversuchen erwies es sich als ungiftig. Das *Herniariasaponin* besass die Formel  $C_{19}H_{30}O_{10}$ . D. Dem *Melanthin* aus *Nigella sativa* kommt die Formel  $C_{28}H_{50}O_{10}$  zu, es besitzt ähnliche Wirkungen wie das Quillajasapotoxin und die Quillajasäure, es ist ein sehr stark wirkendes, typisches Gift aus der Reihe der Saponinsubstanzen. E. Ein Glykosid aus *Chionanthus virginica*, dargestellt von Baumert, nennt Verf. „*Chionanthin*“. Es bildet glänzend weisse Flitter, ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leichter, und wird von verdünnten Säuren in Glykose und einen harzigen, bei  $110^{\circ}$  schmelzenden Körper gespalten. Das *Chionanthin* ist also ein Glykosid; es besitzt die Formel  $C_{22}H_{38}O_{10}$ . Weitere Untersuchungen der *Chionanthus*wurzel ergaben, dass diese ein Glykosid überhaupt nicht enthält.

Das von Ritthausen vor langen Jahren aus Saubohnen und Wicken gewonnene *Vicin* wird in den Lehrbüchern (z. B. Beilstein) den Alkaloiden zugerechnet. Wie Ritthausen<sup>1)</sup> aber jetzt erweist, ist das *Vicin*  $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$  ein Glykosid; bei der Spaltung mit heisser verdünnter Schwefelsäure gibt es einen Zucker, der wahrscheinlich Glykose (und Galaktose) ist.

## VII. Leimsubstanzen, Eiweissstoffe und Fermente.

*Formalingelatine* stellt man nach Schleich<sup>2)</sup> dar, indem man 500 g gereinigter Gelatine in Wasser auflöst, mit 25 Tropfen Formalin versetzt und dann in einer Formaldehydatmosphäre trocknet. Es bildet sich eine steinharte, klar durchsichtige Masse

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 2108.

2) Therap. Monatshefte 1896, 2; d. Pharm. Ztg. 1896, 124.

von ganz neuem physikalischen und chemischen Charakter. Die Formalingelatine ist ein überaus beständiger und widerstandsfähiger Körper. Weder trockne noch feuchte Hitze vermag sie zu lösen, weder Säuren noch Alkalien wirken auf sie ein. Die Secrete des thierischen Organismus dagegen machen aus der Formalingelatine fortdauernd Formaldehyd frei, so dass das Präparat als Wundantisepticum vorzügliche Dienste leistet. Dr. Schleich verwendet dasselbe in Pulverform als Streupulver und sagt, dass es gelingt, mit Hilfe von Formalingelatine jede acute Eiterung zu coupiren und für jede Wunde den aseptischen Verlauf ohne alle weiteren Maassnahmen zu garantiren. Da die Formalingelatine, in Bindegewebeinschnitte gebracht, vollkommen aseptisch einheilt, bezw. durch Bindegewebe ersetzt wird, so glaubt Dr. Schleich, dass sich dieselbe, in beliebige Form ausgegossen, auch zum Schliessen von Defecten aller Art recht gut eignen wird.

Die *Darstellung der Formalingelatine* bereitet insofern Schwierigkeiten, als die nach Vorschrift des Erfinders mit Formalin gemischte und im Formalindampf getrocknete Gelatinelösung einen Rückstand giebt, der wegen eingeschlossener Feuchtigkeit sich nur sehr schwer in ein feines Pulver bringen lässt. G. B. Schmidt<sup>1)</sup> gelangt aber in folgender Weise zu einer leicht zerreiblichen, allen Ansprüchen gerecht werdenden Masse. 500 g Gelatine werden in 375 g Wasser gebracht, 25 Tropfen 40 % ig. Formalins hinzugesetzt. Die dickflüssige Masse wird auf blanke Platten gestrichen und in der Kalkkiste, die zugleich einen mit Formalin getränkten Wattebausch aufnimmt, getrocknet. Während des Trocknens kommt ein Zeitpunkt, an dem die Masse sich zwar noch weich anfühlt, aber nicht mehr feucht ist, und etwa die Consistenz der Gelatine kapseln annimmt. In diesem Zustande lässt sich die Masse sowohl zwischen den Fingern, als auch im Mörser leicht zu sehr feinem Pulver zerreiben, welches dann noch weiter getrocknet werden kann. — Das Product unterscheidet sich äusserlich in nichts von dem Glutol des Handels, welches in Pappkartons versandt wird, eine Verpackung, die mit der Anweisung, das Präparat in Gegenwart eines Tropfens Formalin aufzubewahren, nicht im Einklang steht.

Die Schwierigkeit der Pulverung bei der *Darstellung von Formaldehydgelatine* glaubt van Vloten<sup>2)</sup> dadurch überwinden zu können, dass er das Präparat vor dem Erstarren zu Schnee schlägt und erst in dieser Form vollständig erstarren lässt. Er empfiehlt desshalb folgende Darstellungsweise: Prima Gelatine wird in der etwa 4 fachen Menge Wasser völlig gelöst. Die Lösung wird sofort in ein vorgewärmtes, am besten mörserförmiges Gefäss gegossen und die nöthige Menge 40 % ig. Formaldehyd zugesetzt und durchgerührt. In Folge der dünnen Consistenz der Gelatinelösung geht die Reaction langsam vor sich, so dass man Zeit hat,

1) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 1896, No. 50.

2) Chém. Ztg. 1896, No. 41.

mit einem beliebigen Eirrührer die Flüssigkeit zu Schaum zu schlagen. Nach kurzem Stehen ist etwaige Flüssigkeit zu Boden gelaufen, und der Schaum kann noch vor dem Erstarren auf beliebige Gefässe gefüllt werden. Bei zu grosser Verdünnung der Gelatinelösung würde sich in kurzer Zeit Flüssigkeit abscheiden. Der Formaldehydgelatineschaum verhält sich genau wie trockner Eierschaum und lässt sich leicht in feines Pulver verwandeln.

Bemerkenswerthe Beiträge zur *Kenntniss der Formalingelatine* lieferte E. Weyland<sup>1)</sup>. Die Arbeit bezweckte die Erklärung der Constitution der Formalingelatine und bestätigte zum Theil das, was Voswinkel darüber gesagt hat. Dass der Formaldehyd in dem Präparate chemisch inactiv sei, ist nach Weyland ein Irrthum, die Formalingelatine giebt vielmehr, auch ohne dass sie gelöst wurde, beim Uebergiessen mit fuchsinschweflicher Säure sehr deutlich die bekannte rothe Formaldehydreaction. Ob der Formaldehyd als Paraformaldehyd oder als wasserfreies Trioxymethylen (Paraform oder Triformal) im Glutol enthalten ist, konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden, doch glaubt Weyland die Ansicht aussprechen zu können, dass Formaldehydgelatine als ein in seinen Löslichkeitsverhältnissen verändertes Glutin zu betrachten sei, in welchem polymerisirter Formaldehyd in Spuren mechanisch festgehalten ist. Auch Elsner und Beckmann neigen nach einer Mittheilung von Classen in den Therap. Monatsh. der Ansicht zu, dass der Formaldehyd als Trioxymethylen in der Formaldehydgelatine vorhanden ist. Der Gehalt der verschiedenen Handelspräparate an Formaldehyd schwankt nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen zwischen 0,3 und 0,8 %. Doch kann man denselben nach Weyland auch bis zu 1 % steigern. Die zu Dünndarmkapseln verwendete Formalingelatine enthält im Mittel nur 0,08 %. Diese Zahlen sprechen jedenfalls dafür, dass der Gehalt an Formaldehyd von der Darstellungsweise der gehärteten Gelatine abhängig ist.

*Ueber Formalingelatine* hat auch Romijn<sup>2)</sup> einige Versuche angestellt und eine Methode aufgefunden zur Darstellung eines guten Präparates. Leider wird diese Methode nicht mitgetheilt, von Interesse sind aber die Beschreibung von Eigenschaften und die Angabe der Forderungen, welche nach Romijn an ein gutes Präparat gestellt werden müssen. Formalingelatine bildet nach Romijn ein weisses Pulver, welches in kaltem Wasser langsam aufquillt, jedoch hierdurch nicht merklich angegriffen wird. Beim Abwaschen mit kochendem Wasser tritt Dissociation ein, und die ablaufende Flüssigkeit giebt mit schwefelsaurem Kupfer und Kalilauge fortwährend die Biuretreaction. Die Masse, welche Anfangs aus lockeren Körnern bestand, fliesst allmählich zusammen und erhält das gewöhnliche Aussehen von Gelatine. Zur Prüfung des Präparates empfiehlt Romijn folgende Methoden: Wird  $\frac{1}{2}$  g

1) Pharm. Centralh. 1896, 484.

2) Nederl. Tijdschr. v. Pharm; d. Pharm. Ztg. 1896, 470.



Formalingelatine mit 10 cc Wasser gemischt, und die Mischung unter fortwährendem Schütteln 10 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, so schwillt die Masse stark an, auffallend stark aber, wenn noch unveränderte Gelatine vorhanden war, welche bei der Behandlung mit Wasser in Lösung geht. Letzteres kann nachgewiesen werden, indem man die heisse Flüssigkeit filtrirt. Nach dem Erkalten erstarrt alsdann die Flüssigkeit oder es friert die Gelatine beim starken Abkühlen in einer Kältemischung aus. Eine Mischung aus  $\frac{1}{2}$  g Formalingelatine, 5 cc Wasser und 1 cc Natronlauge wird nach dem Umschütteln mit einer Mischung von 2 cc volum. Silbernitratlösung und 0,4 cc Ammoniak versetzt. Innerhalb 1 bis 2 Minuten tritt Färbung ein, und nach 5 bis 10 Minuten soll die Flüssigkeit violettbraun gefärbt sein. Wenn freie Gelatine anwesend ist, tritt die Färbung viel langsamer ein, und bleibt rein braun, ohne ins Violette überzugehen. Reine Gelatine färbt Silbernitrat erst nach einigen Stunden. Schröder in Groningen hat sich ebenfalls mit der Darstellung der Formalingelatine beschäftigt und auf der letzten Versammlung der Abtheilung Groningen des Niederländ. Ap.-V. einige Mittheilungen über seine Methode angegeben. Das Verfahren nach Schröder weicht von demjenigen, welches van Vloten<sup>1)</sup> angegeben hat, wesentlich ab. Gelatine wird in der gleichen Menge Wasser gelöst und, wenn nöthig, noch warm colirt. 100 Th. dieser warmen Lösung mischt man mit 2 cc Formalin und rührt kräftig durch. Die Masse setzt sich dabei als ein dicker Klumpen um den Rührstab fest. Man bringt alsdann die noch warme Masse in eine kalte Schale, denn wenn man sie in dem Gefässe, worin sie bereitet wurde, abkühlen lässt, so ist sie nachher auch mit der grössten Mühe nicht mehr herauszubringen. Die so erhaltene Masse wird in einem geschlossenen Gefässe mit Formalin übergossen und damit einige Zeit in Berührung gelassen. (Die hierzu nöthige Formalinmenge kann wiederholt gebraucht werden.) Die so behandelte Gelatine wird dann zu einem groben Pulver verrieben, mit Wasser gut abgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Darauf trocknet man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und kann alsdann die Formalingelatine sehr bequem zu einem feinen Pulver verreiben. Es ist darauf zu achten, dass die verschiedenen Operationen grade in der hier angegebenen Folge ausgeführt werden, da sonst die Darstellung Schwierigkeiten verursacht. Diese Methode erfordert keine besonderen Apparate, wenig Aufsicht, und lässt ein Präparat von schönem Aussehen erzielen, welches allen Anforderungen entspricht, die man an eine gute Formalingelatine stellen kann. Die Kosten eines in dieser Weise bereiteten Präparates stellen sich auf 40 Pf. pro 100 g.

*Zur Kenntniss der Formalingelatine; von A. Voswinkel<sup>2)</sup>.  
Formalingelatine von C. L. Schleich<sup>3)</sup>.*

1) Siehe S. 518.

2) Pharm. Ztg. 1896, 222.

3) Ebenda 1896, 289.

*Ueber Formaldehydgelatine; von G. Vulpus<sup>1)</sup>.*

*Glutiform* ist nach einer Mittheilung der chemischen Fabrik Rhenania in Aachen eine chemische Verbindung von Formaldehyd und Gelatine, welche sich in jeder Beziehung vom Glutol (Formaldehydgelatine) unterscheidet und nach einem patentirten Verfahren dargestellt wird<sup>2)</sup>.

*Verflüssigung von Gelatine<sup>3)</sup>.* Gelatine, welche in kaltem Wasser unlöslich ist, löst sich bekanntlich in der Wärme auf und diese Lösungen erstarren bei genügender Concentration beim Abkühlen. Das Gelatiniren beginnt bei  $\frac{3}{4}$  %ig. Lösungen trockner Gelatine; 2 bis 3 %ig. Lösungen sind mittelstark und 5 bis 10 %ig. ziemlich stark. Beim Erhitzen mit Wasser geht mit der Gelatine eine Veränderung vor sich, die aber erst deutlich wird, wenn man ersteres einige Stunden fortsetzt. Die Gelatine wird dabei in Gelatose oder Protogelatose verwandelt, und verliert dadurch die Fähigkeit zu gelatiniren sowie durch eine gesättigte Kochsalzlösung gefällt zu werden. Eine gleiche Wirkung auf die Gelatine haben die sogenannten verflüssigenden Bacterien und eine gewisse Zahl neutraler Salze, wie die Chloride und Jodide der Alkalien. Mit Fluoriden ist die Verwandlung der Gelatine in Gelatose nur partiell. Eine Rolle spielt dabei auch die Concentration der Lösungen; so bewirken 1 %ig. Alkalisalzlösungen keine vollständige, 10 %ig. dagegen eine völlige Umwandlung. Dastre und Floresco bezeichnen diesen Vorgang mit „Verdauung der Gelatine durch Salze“, weil er in seiner Wirkung identisch ist mit der Verdauung der Gelatine durch den Magen und die Bauchspeicheldrüse, wobei die Gelatine ebenfalls verflüssigt und in Protogelatose verwandelt wird.

Um das *Salzsäurebindungsvermögen des Glutins* zu bestimmen, welches hinsichtlich der Verdauung wie der Verwendung von Knochen und Knorpeln für die Volksernährung von Wichtigkeit ist, verfuhr A. Guttenberg<sup>4)</sup> auf folgende Weise: Käufliche Gelatine wurde auf dem Wasserbade in Wasser gelöst, neutralisirt und mit Salzsäure bis zum Eintritt der Günsburg'schen Reaction, d. h. bis zur vollkommenen Sättigung mit Salzsäure, versetzt. Nun wurde der Stickstoffgehalt der Lösung nach der Methode von Kjeldahl-Argutinsky ermittelt. Der gefundene Stickstoff diente als Maassstab für die Bestimmung des Säurebindungsvermögens des Glutins. Die Versuche ergaben, dass auf 1 Mol. Salzsäure 10 Mol. Stickstoff im Leim kommen. Berechnet man das Verhältniss der Salzsäure zum Stickstoff auf Glutin (Leim, Gelatine), so findet man, dass die Gelatine 4,625 % Salzsäure bindet. Es lag nach Feststellung des Bindungsverhältnisses der Salzsäure zum Leim nahe, auch das analoge Verhalten gespaltenen Leimes einer Untersuchung zu unterziehen. Eine Reihe von Verdauungsver-

1) Pharm. Centralh. 1896, 205 u. 206. 2) d. Pharm. Ztg. 1896, 598.

3) Chem. Ztg. Repert. d. Pharm. Centralh. 1896, 842.

4) Münch. med. Wochenschr. 43. Jahrg., 1896, No. 7.

suchen führten zu keinem Resultat, weil das Pepsin offenbar nicht die Fähigkeit hat, Leim zu verdauen. Um aber den Leim doch zu spalten, wurde dieser lange Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Die am so gespaltenen Leim angestellten Versuche ergaben, dass durch Spaltung des Glutins Producte entstehen, welche die äusserste Grenze der Säurebildung erreichen, so dass an 1 Atom Stickstoff 1 Mol. Salzsäure gebunden wird. Verfasser schliesst aus diesem Ergebnisse, dass im Eiweiss resp. Glutin der Gesamtstickstoff als Ammoniakverbindung enthalten ist, und durch die Spaltung derselben in die Ammoniumconfiguration, welche die Salzsäurebildung ermöglicht, übergeführt wird. Die Thatsache, dass durch Kochen des Leims mit Säure sämmtlicher Stickstoff desselben in eine Configuration übergeführt werden kann, durch welche er basische Eigenschaften bekommt und sich mit Säure verbinden kann, macht es nach Ansicht des Verfassers nicht nur wahrscheinlich, dass der Stickstoff im ursprünglichen Leim ganz und gar in Form des Ammoniakrestes enthalten sein muss, sondern lässt sich auch für die Beurtheilung der Molekulargrösse des Leims, wenigstens für deren untere Grenze, verwenden. Nach Hofmeister besteht das Molekül des Glutins aus C 50,76, H 6,47, N 17,86 und O 24,91 als schwefelfrei gedacht. Nun binden 14 Gew. - T. N 36,5 Gew. - T. HCl., mithin binden 17,86 Gew. - T. N 46,56 Gew. - T. HCl. Also binden 100 g Leim demnach 46,56 HCl. Diese Verbindung Leim-Chlorhydrat enthält 31 % gebundene Salzsäure. Hieraus ergibt sich für das gespaltene Leim-Chlorhydrat die gespaltene Formel  $C_{34}H_{58}N_{10}O_{13}(ClH)_{10}$  entsprechend einem Mol.-Gew. von 1170. Berechnet man nach Subtraction von 31 % für die gebundene HCl die entsprechende Formel für das Glutin, so ergibt dieselbe:  $C_{45}H_{88}N_{13}O_{17}$ ; das entspricht einem Mol.-Gew. von 1063. Nimmt man aber an, dass nach Hofmeister der Leim 0,6 % Schwefel enthalte, so berechnet sich, da mindestens 1 Atom Schwefel = 32 Gew.-T. im Mol. Leim vorkommen muss, das Mol.-Gew. des Leims auf 5333. Daraus ergibt sich die empirische Formel für das Glutin  $C_{225}H_{445}N_{88}O_{88}S_1$ . Vergleicht man diese empirische Formel mit der aus der Salzsäureverbindung berechneten, so sieht man, dass diese fast genau das Fünffache derselben beträgt.

Nach A. Bömer<sup>1)</sup> ist als *Fällungsmittel für Albumosen* Zinksulfat sehr geeignet. Bisher wurde zur Trennung der Albumosen von den Peptonen Ammoniumsulfat verwendet. Die quantitative Bestimmung der durch Ammonsulfat abgeschiedenen Albumosen stösst aber auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da bei dem Stickstoffgehalt des Trennungsmittels eine directe Bestimmung des Albumosen-Stickstoffs unmöglich ist. Die Fällung der Albumosen durch eine gesättigte Zinksulfatlösung ist ebenso vollkommen wie durch Ammonsulfat. Es ist jedoch dabei zu beachten, dass Ammonsulfat und Zinksulfat sich zu einem ziemlich schwer löslichen

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1895, 562.

Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  vereinigen. Enthält daher eine Eiweisslösung Ammoniumsalze, so wird man das Ammoniak mit den Albumosen in der Zinksulfatfällung haben. Man muss deshalb in solchen Fällen den Ammoniak-Stickstoff entweder entfernen, ehe man den Stickstoffgehalt des Zinksulfat-Niederschlages bestimmt, oder aber ihn in einer zweiten Probe für sich bestimmen und vom Gesamtstickstoffgehalte des Niederschlages abziehen.

*Verfahren zur Darstellung von Blutalbumin* von O. Finsen in Thorshavn, D. R.-P. No. 84551. Frisches Blut wird auf die übliche Weise von Fibrin befreit und mit der sechsfachen Menge Wasser verdünnt. Dem Wasser fügt man 0,5 % Citronensäure zu. Beim Erwärmen auf  $90^\circ$  gerinnt das Albumin und kann nach dem Absieben, Auswaschen und Ausschleudern getrocknet und pulverisirt werden. Das fertige Präparat soll als Nahrungsmittel verwendet werden und frei von jedem unangenehmen Nebengeschmack sein.

Ueber die *Eigenschaften und Prüfung des Haemalbumins* verbreitete sich Dahmen<sup>1)</sup>. Derselbe machte darauf aufmerksam, dass die in dem sogenannten „Haemalbumin Dahmen“ bemerkbaren weissen Partikelchen aus den weissen Körnern der Blutsalze bestehen und einen nothwendigen und wichtigen Theil des Präparates ausmachen. Ausserdem erinnerte Verfasser daran, dass reines Haemalbumin (im Gegensatz zu Blutacidalbumin) 4,4 % Asche liefert, dass es glanzlose Körnchen bildet und mit brauner Farbe klar löslich ist, während Blutacidalbumin ein heller gefärbtes Pulver ohne weisse Salzpartikelchen darstellt, dessen einzelne Körnchen scharfkantig und glänzend erscheinen und sich nicht vollkommen klar in Wasser lösen. Bezüglich der weiteren Unterscheidungsmerkmale sei auf die Originalarbeit verwiesen.

*Ueber die Prüfung des Blutacidalbumins;* von Eberwein u. Diefenbach<sup>2)</sup>.

*Verfahren zur Darstellung von Eisenalbuminat* von R. Altmann in Leipzig. D. R.-P. No. 87004. Hühnereiweiss wird mit Wasser gemischt und nach Zusatz von Essigsäure und Eisenchlorür durch Erwärmen zur Coagulation gebracht. Das Coagulat stellt ein Eisenalbuminat dar, welches das Eisen in so fest gebundener Form enthält, dass es mit Schwefelammonium selbst beim Kochen nicht geschwärzt wird. Es ist unlöslich in reinem, alkalischem und saurem Wasser.

Die *Prüfung des Liquor Ferri albuminati*, für welchen das D. A.-B. wohl einen Gehalt von etwa 0,4 % Eisen, aber keine Gehaltsbestimmung vorschreibt, lässt sich nach Dietze<sup>3)</sup> mit Vortheil nach folgendem Verfahren ausführen: Je 25 cc Liquor Ferri albuminati, Wasser und Salzsäure von 1,124 werden gemischt, die Mischung wird zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten auf 250 cc aufgefüllt und filtrirt; von dem Filtrate werden 50 cc mit

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 102.

2) Ebenda 1896, 820.

3) Ebenda 1896, 678.

1 g Jodkalium im geschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang stehen gelassen; es müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 3,5—3,6 cc der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung verbraucht werden. 3,5—4,6 cc Thiosulfatlösung entsprechen 0,0196—0,02016 g Eisen; zur Prüfung gelangen 5 cc des Lique. Ferri albuminati, welche 4,95 g wiegen, bei dem vorgeschriebenen Eisengehalt von 0,4 % also 0,0198 metallisches Eisen enthalten müssen.

*Reinschmeckendes flüssiges Hämoglobin* wird in der Weise hergestellt, dass frisches, defibrinirtes Thierblut (oder die beim Centrifugiren sich abscheidenden Blutkörperchen) zunächst ohne jede Erwärmung möglichst entgast und dann unter Wasserzusatz und Beigabe flüchtiger, fäulnisswidriger Substanzen, wie Kreosot oder Alkohol, im Vacuum bei 30—40° wiederholt eingeeengt wird. Auf diese Weise gelingt es, das Hämoglobin ohne Zersetzung zu lösen und eine von Desinfectionsmitteln freie Flüssigkeit zu erhalten<sup>1)</sup>.

F. Blum<sup>2)</sup> berichtete über weitere recht interessante Untersuchungen, die er in Bezug auf das *Verhalten des Eiweisses gegenüber den Halogenen* angestellt hat. Lässt man nämlich Jod, Brom oder Chlor auf feuchtes Eiweiss in der Kälte oder unter gelindem Erwärmen einwirken, so entzieht der grössere Theil des Halogens dem Eiweissmolekül Wasserstoff und verbindet sich mit diesem zu Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoff; diese Säuren hinwiederum lagern sich so lange dem Eiweiss an, bis dessen Säurebindungsvermögen erschöpft ist; der hiernach verbleibende Ueberschuss giebt alle Reactionen der freien Mineralsäuren (Congoreaction, Phloroglucin-Vanillinreaction u. s. w.). Ein bestimmter Antheil der Halogene aber tritt in eine andersartige Verbindung mit dem Eiweissmolekül, wobei Producte entstehen, die als mehr oder weniger fest vereinigte Halogeneiweissderivate anzusehen sind. Blum hat verschiedene solcher Producte, die durch Einwirkung der Halogene auf Pepton bezw. Albumosen oder Protogen von den Höchster Farbwerken dargestellt worden sind, auf ihr physiologisches Verhalten geprüft und ist dabei zu folgenden Schlüssen gelangt. Das sogen. Jodeiweiss beeinflusste sowohl parenchymatöse Kröpfe, als auch Tetanie und Myxödem, wodurch die Ansicht, dass die Wirkungen der Schilddrüsen auf einer Jodeiweissverbindung beruhen, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt. — Die Bromeiweissderivate wurden bei Epilepsie mit einigem Erfolge angewendet. Blum hat sich demzufolge die Aufgabe gestellt, Anhaltspunkte für das normale Vorkommen von Brom im Organismus zu suchen. — Das Chloreiweiss ist bei verschiedenen Magenkrankungen angewendet worden und hat ebenfalls günstige Resultate erkennen lassen.

1) Zeitschr. f. Krankenpflege 1896; d. Pharm. Ztg.

2) Münch. Med. Wochenschr. 1896, No. 45; d. Pharm. Ztg. 1896, 782.

Auch Paulmann und Hunrath<sup>1)</sup> sind auf dem Gebiete der *Halogen-Eiweissverbindungen* thätig gewesen und haben gefunden, dass sich sowohl Jod, wie auch Brom und Chlor dem Eiweissmolekül reichlich anlagert. Sie erhielten, je nach der Art in welcher die Einwirkung der Halogene auf Albumin stattfand, ein mehr oder minder jod- bzw. bromhaltiges Präparat, der erreichte Höchstgehalt betrug 25 % J. Die Verfasser haben die von ihnen dargestellten Halogeneiweissverbindungen *Bromosinum* und *Jodosinum* genannt und ausserdem einen *Liquor Jodosini* dargestellt.

Fast gleichzeitig veröffentlichte Czaplewski<sup>2)</sup> die Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen. Durch Einwirkung von Jodjodkalium auf Pepton hat derselbe eine jodhaltige Eiweissverbindung erhalten, welche mit Stärke keine Jodreaction giebt, sondern erst beim Erhitzen mit Salpetersäure Jod abspaltet. Das Präparat bildete ein gelbliches, in Wasser leicht lösliches Pulver von bitterem Geschmack. Mit Hühnereiweiss wurde ein ähnliches, aber schwerer lösliches Pulver erhalten. Mit anderen Eiweissarten hat Czaplewski noch keine Versuche angestellt, doch glaubt er, dass man auch mit Casein, Protogen, Paralbumin, Colloid u. s. w. analoge Jodverbindungen darstellen könnte, von denen er sich für die Therapie grosse Vortheile verspricht. Auch glaubt er, dass Brom-eiweisspräparate unter Umständen als Nervina und Schlafmittel zu verwerthen sein würden. Ebenso hat H. Vogel<sup>3)</sup> darauf hingewiesen, dass er schon vor langer Zeit die Beobachtung gemacht habe, dass Tinct. Jodi farblos von Milch aufgenommen wurde und durch die Stärkereaction darin nicht nachzuweisen war.

*Tannalbin*, von Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. hergestellt, ist eine Eiweissverbindung der Gerbsäure, welche sich in frisch gefälltem Zustande sehr leicht im Magensaft löst, in trockenem Zustande nur schwer. Nach Dr. Gottlieb<sup>4)</sup> wird die Verbindung noch schwerer im Magensaft löslich, wenn man sie stundenlang trocken erhitzt. Ein so behandeltes Präparat löst sich erst in den alkalischen Secreten des Darmkanals und wirkt, da es im Darne Tannin abspaltet, als gutes Darmadstringens. Es stellt ein schwach gelbes, völlig geschmackloses Pulver dar, welches etwa 50 % Gerbsäure enthält und im Mund und Magen vollständig unwirksam bleibt.

Auch über ein neues *Pyridinderivat des Eiweisses* wurde berichtet. R. Cohn<sup>5)</sup> erhielt neben den bekannteren Spaltungsproducten des Eiweisses (Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Ammoniak und Kohlensäure) bei fünfständigem Kochen von Casein in der dreifachen Menge Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 neben anderen noch nicht näher bestimmten Stoffen einen krystallinischen Körper, der sich als Pyridinderivat erwies und

---

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 95.

2) Apoth. Ztg. 1896, No. 94.

3) Ebenda 1896, No. 96.

4) D. Med. Wochenschrift 1896, 10;

d. Pharm. Ztg. 195.

5) Ber. d. D. chem. Ges. 1896, 1785.

vom Verf. als *Dihydrooxypyridin* betrachtet wurde. Es ist diese Entdeckung insofern von allgemeinerem Interesse, als dieselbe das Vorhandensein des Pyridinringes im Eiweissmolekül festgestellt hat und hierdurch vielleicht eine Handhabe zur Erklärung der Entstehung der Alkaloide aus dem Eiweiss gegeben ist.

*Verfahren zur Darstellung von Kupferhämol und von Quecksilberhämol* von E. Merck in Darmstadt, D. R.-P. 86146 und 86147. Das Kupferhämol erhält man durch Fällung einer Blutlösung mit einer neutralen verdünnten Lösung eines Kupfersalzes oder eines Kupferalkalidoppelsalzes bei einer 0° nicht erheblich übersteigenden Temperatur. Zur Darstellung von Quecksilberhämol wird eine mit Salzsäure angesäuerte Blutlösung mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberjodid und Jodkalium in Wasser bei einer ebenfalls 0° nicht erheblich übersteigenden Temperatur gefällt. Das so erhaltene Präparat zeigt die charakteristischen Wirkungen des Quecksilbers, ohne die unangenehmen Wirkungen der Metallsalze im Allgemeinen, wie Coagulation der Eiweissstoffe u. s. w. zu äussern und soll daher als mildes Quecksilberpräparat medicinische Anwendung finden.

*Verfahren zur Darstellung von Brom- und Jodhämol* von E. Merck in Darmstadt. D. R.-P. 86714. Eine von den Blutkörperchenhüllen befreite Lösung von Blut wird mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Brom oder Jod, eventuell unter Neutralisation der entstehenden Säure durch Alkali, bei einer 0° nicht erheblich übersteigenden Temperatur gefällt. Das so gewonnene Brom- bzw. Jodhämol enthält das Halogen in gebundener, im Organismus aber leicht abspaltbarer Form. Beide Präparate sollen als Arzneimittel Anwendung finden.

*Ueber die relative Unschädlichkeit des Cupratin* berichtete W. Filehne<sup>1)</sup>. Darnach werden durch einen täglichen Consum von 0,01 bis 0,02 g Kupfer in maskirter Form (als Kupfereiweiss) acute Störungen im Körper und eine schleichende Schädigung der Gesundheit eines erwachsenen Menschen nicht veranlasst. Das Cupratin unterliegt im Gegensatz zu der analogen Eisenverbindung, dem Ferratin, nur in sehr geringen Mengen der Resorption. Nach Filehne ist also der Genuss kupferhaltiger Speisen, falls das Kupfer darin als Eiweissverbindung vorhanden (in gekupferten Erbsen etc.), bis zu einem gewissen Grade der Gesundheit nicht nachtheilig, ganz anders aber liegen die Verhältnisse bei einer Nahrung, die das Kupfer als fettsaures Salz enthält, und sind es vor Allem das Kupferstearat und -oleat, welche schon in höchst geringen Gaben nach einiger Zeit fettige Degeneration der Leber und Nieren herbeiführen. Das Cupratin stellte sich Filehne aus Natriumalbuminat her, indem er demselben in der Hitze so viel wässrige Kupfersulfatlösung zusetzte, dass auf das Albumin berechnet 8 % Kupfer kamen. Bei fortgesetztem Auswaschen der Niederschläge auf dem Filter mit Wasser ging etwas Kupfer-

1) D. med. Wchschr. 1896, 115; d. Pharm. Centralh. 1896, 794.

albumin in Lösung, mehr noch auf Zusatz von Natronlauge, aus welcher Lösung das Cupratin bei vorsichtigem Neutralisiren wieder ausfällt; von überschüssiger Säure (zumal Essigsäure) wird es wiederum gelöst. Alle diese Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag (nur bräunliche Färbung) mithin ist das Kupfer gleich beim Entstehen der Eiweissverbindung maskirt, im Gegensatz zu dem analogen Eiseneiweissniederschlage bei der Ferratindarstellung, welcher, in Natronlauge gelöst, mit Schwefelammon eine Fällung giebt; nur längeres Erwärmen dieser Lösung bewirkt erst die Maskirung des Eisens, die Ferratinbildung, Auf oben angegebene Weise erhielt Filehne das Cupratin als eine dunkelbraune, krümlige und pulverisirbare Masse mit einem Gehalt von 6,4 % Kupfer, wenn bei 100° C. getrocknet.

*Eucasin.* Das von der Firma Majert u. Ebers in Grünau bei Berlin dargestellte Eucasin, ein saures Ammoniumsalz des Caseins, wird gewonnen durch Ueberleiten von Ammoniakgas über Casein. Entsprechend dem hohen Molekulargewicht des Caseins ist die zur Bildung eines Salzes erforderliche Menge Ammoniak sehr gering; wie Salkowsky<sup>1)</sup> durch angestellte Versuche gezeigt hat, übt der Ammoniakgehalt keinen schädlichen Einfluss auf den Körper aus. Das Eucasin stellt ein feines, weisses Pulver dar, welches sich in warmem Wasser klar oder mit einer leichten Trübung auflöst. Die Trübung ist nach Salkowsky bedeutungslos, da die etwa nicht gelösten Körnchen gequollen und weich sind, so dass sie auf der Zunge nicht wahrgenommen werden. Das Eucasin besitzt nach Feustell<sup>2)</sup> einen angenehmen Geruch nach Buttermilch: die Lösung hat einen leichten Milchgeschmack. Zur Darreichung empfehlen Salkowsky wie Feustell, das Eucasin in Fleischbrühe, Hafer-, Gersten- und andere stärkehaltige Suppe, Cacao, Chocolate einzurühren. Bier und Wein sind zu vermeiden, weil das Casein damit zum Theil unlöslich ausfällt. Eine 20 % bez. 30 % Eucasin enthaltende Chocolate bez. Cacao kommt in den Handel. Nach Laquer<sup>3)</sup> ist die Ausnutzung des Eucasins durchaus den normalen Zahlen der Eiweisskörper gleich; das Eucasin setzt die Harnsäureausscheidung sehr stark herab, es wird deshalb besonders den an reichlicher Harnsäureausscheidung Leidenden, also Gichtischen, Steinkranken, gegeben werden können.

*Verfahren zur Darstellung von Caseinverbindungen* von A. Liebrecht und F. Röhm ann (D. R.-P. No. 85 057). Setzt man zu Casein nicht diejenige Menge Alkali hinzu, welche erforderlich ist, um die für Phenolphthalein neutralen Verbindungen zu liefern, so erhält man saure Salze, von denen diejenigen, die zwei Drittel der zur Neutralisirung nöthigen Base enthalten, besonders durch ihr Verhalten zum Labferment charakterisirt sind. Sie bilden bei einer bestimmten Concentration und einem bestimmten Calciumgehalt Flüssigkeiten vom Aussehen der Milch, die beim Zusatz

1) Deutsche Med. Wochenschr. 1896, 225.

2) Ebenda 1896, 323.

3) Vortr. d. Naturf.-Vers. 1896, Frankfurt.



von Lab unter Bildung von Käse gerinnen. Um nicht nur die neutralen Verbindungen des Caseins mit Calcium und Natrium, sondern auch die sauer reagirenden Salze der Alkalien und Erdalkalien in festem Zustande herzustellen, stellt man die Menge der vorhandenen freien Säure im Casein fest, löst das letztere in der berechneten Menge Alkali auf und verdampft zur Trockne. Die so erhaltenen neutralen Verbindungen eignen sich zur Malerei, die sauren für diätetische Zwecke.

Das durch Kochen von Casein mit starker Salzsäure entstehende, bisher nur schwierig zu isolirende *Lysin*  $C_6H_{14}N_2O_2$  bildet nach E. Drechsel<sup>1)</sup> mit Chlorbenzoyl in alkoholischer Lösung ein Dibenzoylderivat, das eine Säure ist und von Drechsel *Lysursäure* genannt worden ist. Dieselbe lässt sich mittels ihres schwerlöslichen sauren Barytsalzes leicht isoliren und zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und Alkohol glatt wieder in Lysin und Benzoësäure. Hierauf gründet der Verfasser ein Verfahren, um das Lysin abzuschneiden und selbst in kleinen Mengen nachzuweisen.

Kossel<sup>2)</sup> hat sich der mühevollen Aufgabe unterzogen, die Spaltungsproducte der *Nucleinsäure* zu bestimmen und ist hierbei zu folgendem Ergebniss gekommen: Aus der *Nucleinsäure* gehen gewisse Basen, die *Nucleinbasen* hervor. Diese sind: 1. *Xanthinbasen* oder *Xanthinkörper*, nämlich *Xanthin* und *Guanin*, 2. *Sarkinbasen*, nämlich *Hypoxanthin* und *Adenin*, 3. das *Cytosin*. Nach Abscheidung genannter Basen bleiben die *Paranucleinsäuren* übrig, welche sich in *Lävulinsäure* und *Thymin* spalten lassen. Der Sitz der Nucleinstoffe ist der Zellkern, speciell die Chromatinbestandtheile desselben.

*Protogen*. Mit diesem Namen belegt F. Blum eine Art Eiweissverbindungen, welche in wässriger Lösung beim Erhitzen nicht mehr gerinnen. Die Protogene werden erhalten durch Einwirkung von Formaldehyd auf Serum- oder Eiereiweiss, und man nimmt an, dass in ihnen zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical „Methylen“ ersetzt sind. Die Protogene sollen als Nahrungsmittel in der Kinderpraxis (Zusatz zur Milch), sowie zur subcutanen Ernährung Verwendung finden<sup>3)</sup>.

*Ueber die chemische Natur der Peptone* gab eine Untersuchung C. Paal's<sup>4)</sup> einige neue interessante Aufschlüsse. Peptone wie Propeptone besitzen sämmtlich stark basischen Charakter und bilden mit Mineralsäure beständige Salze. Neben diesem basischen Charakter kommt den Peptonen aber auch Säurecharakter zu und es sind auch Verbindungen bekannt, in welchen zugleich Säuren wie Basen an Pepton gebunden sind, z. B. ein von Paal erhaltenes leicht lösliches schwefelsaures Albuminpeptonblei. Dass der Säurecharakter der Peptone auf der Anwesenheit mindestens einer

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 28, 3189.

Wiesbaden 1896; d. Pharm. Centralh. 1896, 733.

1896, 621.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 1084.

2) Congr. f. inn. Med. z.

3) D. Pharm. Centralh.

Carboxylgruppe beruht, bewies Paal durch die Beobachtung, dass beim Behandeln der Peptone mit Alkohol und Salzsäure sich Aethyl ester bilden, welche bereits durch Kochen mit Wasser unter Alkoholabspaltung verseift werden, sich also den bekannten Aminosäureestern analog verhalten. Ueber die Form, in welcher der die basischen Eigenschaften der Peptone bedingende Stickstoff auftritt, wurde zuerst von O. Loew festgestellt, dass der dritte Theil desselben sich durch Behandeln mit Salpetrigsäure eliminiren lässt, also jedenfalls in Form der Amidogruppe im Pepton enthalten ist. Paal hat nun die Einwirkung der Salpetrigsäure auf Pepton und zwar auf das leicht in fast aschefreiem Zustande darstellbare Glutיןpeptonchlorhydrat näher untersucht. Die salpetrige Säure wurde in Form ihres Silbersalzes verwendet. Lässt man dieses auf die wässrige Lösung des Peptonsalzes einwirken, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Stickstoffentwicklung Reaction ein. Die Untersuchung des Einwirkungsproductes ergab, dass ausser der Ersetzung der Amidogruppe durch Hydroxyl nach der Gleichung  $\dots \text{C.NH}_2 + \text{NOOH} = \dots \text{C.OH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  noch eine Nitrosamingruppe  $\text{NHNO}$  sich gebildet hatte, dass also in dem Pepton ausser der primären Amidogruppe noch eine secundäre Imidgruppe vorhanden ist. Paal bezeichnet das nitrosirte Pepton, welches an Stelle der Amidogruppe die Hydroxylgruppe enthält, als Desamidonitroso glutinpepton. Dieser Körper zeigte nun noch kräftig basische Eigenschaften. Da die Amidogruppe eliminirt ist und durch den Eintritt der Nitrosogruppe auch der Imidgruppe der basische Charakter genommen wurde, so muss noch tertiär gebundener Stickstoff im Pepton vorhanden sein, der ja durch Einwirkung salpetriger Säure nicht verändert wird. Das Glutיןpepton enthält also mindestens 3 Stickstoffatome, von welchen eines als  $:\text{C.NH}_2$ , das andere als  $:\text{C.NH.C:}$  und das dritte als  $:\text{C.N} \begin{smallmatrix} \text{C:} \\ \diagup \diagdown \\ \text{C:} \end{smallmatrix}$  oder in  $:\text{C.N:C:}$  vorhanden ist. Um zu prüfen, ob der Imidgruppe des Peptons basische Eigenschaften zukommen, wurde aus dem Nitrosokörper durch Reduction der freie Imidokörper dargestellt und dessen Säureverbindungsvermögen im Vergleich mit dem des ursprünglichen Peptons und des Desamidonitrosopeptons bestimmt. Es ergab sich, dass die von dem freien Imidokörper gebundene Salzsäuremenge gerade in der Mitte lag zwischen der grösseren, dem Pepton zukommenden, und der kleineren vom Nitrosokörper geforderten Menge. Da also die Basicität des freien Imidokörpers grösser ist als die des Nitrosoderivates, so kommt der Imidgruppe basische Eigenschaft zu; dieselbe kann daher nicht etwa in der Form  $\text{CO.NH.CO}$  im Pepton enthalten sein, sondern muss an sauerstofffreie Kohlenstoffatome gebunden sein. Die Versuche sollen nun auch auf weitere Peptone ausgedehnt werden.

Zur Analyse der Peptone gab De Mayer<sup>1)</sup> folgenden Gang

1) Journ. de Pharm. d'Anvers; d. Pharm. Centralh. 1896, 22.

an: 20 g trockenes Pepton werden in destillirtem Wasser gelöst und auf 100 cc aufgefüllt; liegt flüssiges oder eingedicktes Pepton vor, so bringt man die Lösung auf einen annähernden Gehalt von 20 %. Damit werden zunächst Vorproben gemacht: 1. Ein etwaiger unlöslicher Bodensatz wird auf einem tarirten Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Die Waschwässer sind nicht mit der ursprünglichen Flüssigkeit zu vereinen. 2. Vermittels Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung prüft man auf Säurealbumine (weisser Niederschlag). 3. Werden Gelatine, Albumosen und Säurealbumine durch überschüssiges schwefelsaures Ammonium (bei 50°) gefällt, so giebt sich im Filtrate das echte Pepton auf Zusatz einer kaltbereiteten Lösung von Aetzkali und Spuren von Kupfersulfat (rosafarbene Biuretreaction) zu erkennen. 4. 10 cc der Lösung werden auf dem Wasserbade verdampft und durch Trocknen bei 105° der Gehalt an festen Stoffen bestimmt. 5. Ermittlung des Gesamtstickstoffs in weiteren 10 cc der Lösung nach Kjeldahl. 6. Der bei 4 erhaltene Rückstand wird verascht und das Gewicht der mineralischen Substanzen festgestellt.

*Löslichkeit und Wirksamkeit von Fermenten in alkoholischen Flüssigkeiten.* Während die in Wasser löslichen Fermente in starkem Alkohol wohl nur in Spuren löslich sind, ist ihre Löslichkeit in verdünnterem Alkohol doch ziemlich beträchtlich. So fand Dastre<sup>1)</sup>, dass das proteolytische Ferment Trypsin in Flüssigkeiten bis zu 55° Alkoholgehalt löslich ist. Das amylytische Ferment des Pankreas ist noch bedeutend löslicher, nämlich bis zu 65 %. Die Blutfermente lösen sich nur bis zu einem Alkoholgehalte des Lösungsmittels von 4 bis 5 %. Auf Grund der Versuche des Verfassers und anderer Beobachter kann man folgende ansteigende Löslichkeitsscala in alkoholischer Flüssigkeit aufstellen: Diastatische und proteolytische Blutfermente: Emulsin, Ptyalin, Trypsin, Pepsin; Fermente von Gaultheria; amylytisches Ferment des Pankreas; Myrosin. — Die Fermente können in diesen Lösungen ihre spezifische Wirksamkeit entfalten. Indessen ist diese schwächer als die der gleichen Menge Ferment in wässriger Lösung entsprechende.

*Pankreatin (Stearns).* Die Firma Thomas Christy u. Co. in London E. C., Limestreet 25, schreibt Folgendes: Pankreatin (Trypsin) ist das eigenthümliche Ferment der Bauchspeicheldrüse, welches gleichzeitig die Fähigkeit besitzt, Eiweisskörper zu lösen und zu peptonisiren, Stärke in Maltose zu verwandeln und Fette in Glycerin und Fettsäuren zu spalten. In der Pharm. U. S. A. wird eine proteolytische Kraft von 1:1428 für Pankreatin vorgeschrieben. Stearns' Pankreatin ist ein sehr reines Präparat und besitzt eine proteolytische Kraft von 1:12000. Im Preise ist es vortheilhafter als alle übrigen im Handel befindlichen Marken, da jene nur eine Kraft von 1:480, 1:2000, 1:3000 und 1:4000

1) Compt. rend. 1895, No. 24.

besitzen. Die Pharm. U. S. A. beschreibt Pankreatin als ein gelbliches, gelblich-weisses oder graues amorphes Pulver, welches entweder ganz geruchlos ist, oder einen nur schwachen, charakteristischen, nicht unangenehmen Geruch hat. Es löst sich langsam und fast vollständig in Wasser auf; ist jedoch unlöslich in Alkohol. Die U. S. A. Pharm.-Probe für Pankreatin ist in folgender Abänderung bequem auszuführen: Pankreatin 0,336 g, kohlensaures Natrium 4,8 g, lauwarmes Wasser 120 cc, frische Milch 480 cc. Das Pankreatin und das kohlensaure Natrium löse man in lauwarmem Wasser auf und setze die Milch dazu, welche vorher auf 38° C. erwärmt wurde. Diese Temperatur muss während 30 Minuten innegehalten werden, wonach die Milch so vollständig peptonisirt sein soll, dass ein kleiner Theil derselben, in ein Reagensglas übertragen und mit Salpetersäure vermischt, nicht gerinnt. Die Dosis des Pankreatins von Stearns ist 0,07 bis 0,35 g mit der Nahrung verabfolgt oder wie sonst vorgeschrieben<sup>1)</sup>.

Bei der *Prüfung von Pepsin* kommt es bekanntlich darauf an, dass man die Untersuchung nicht nur genau nach den Angaben des D. A.-B., sondern auch mit Verständnis ausführt. Eine zu lange Kochdauer des Eies, die Feinheit des Siebes zum Durchreiben des geronnenen Eiweisses, die Säuremenge und die Temperatur sind sämmtlich von grossem Einfluss auf das Ergebniss. Die ersten drei Bedingungen sind leicht zu erfüllen, am wichtigsten ist die Innehaltung einer constanten Temperatur und häufiges Umschütteln; denn bei ruhigem Stehenlassen kann auch die fünf-fache Menge des Pepsins innerhalb einer Stunde nicht das Eiweiss vollständig lösen. Auch muss man vergleichend berücksichtigen, dass im Magen die der Verdauung zu unterziehenden Stoffe doch ebenfalls in steter Bewegung sind und nicht eine Minute vollständig ruhen. Nach Verf. bringt man 10 g des durch ein Sieb, welches 10—11 Maschen auf 1 cm Länge zeigt, geriebenen, erkalteten Eiweisses in eine nicht zu enghalsige Glasstöpselflasche von 150 cc Inhalt, fügt das Wasser und die Salzsäure hinzu und zuletzt das Pepsin, welches am besten mit wenig Wasser im Reagensglas geschüttelt, bzw. gelöst worden ist. Nun wird das Ganze kräftig geschüttelt und die Flasche in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur wohl ein wenig höher als 45° sein darf, nicht aber niedriger. Man kann ruhig bis 48 oder 50° warm werden lassen, denn erst bei etwa 60° wird die Verdauungskraft des Pepsins vernichtet. Mindestens alle 5 Minuten nimmt man nun die Flasche aus dem Wasserbade, schüttelt wieder kräftig um und controlirt dabei stetig die Temperatur des Bades. Auf diese Weise wird man sicher sein, dass man nach einer Stunde von dem Eiweiss nur noch die wenigen Eihäutchen in der Flüssigkeit herumschwimmen sieht<sup>2)</sup>.

*Ueber eine neue Bereitungsweise des Pepsins; von C. A. Pekel-*

1) Pharm. Centralb. 1896, 807.

2) Südd. Apoth.-Ztg. 1896, No. 61.

haring<sup>1)</sup>. Wird ein kräftig wirkender Magensaft gegen Wasser dialysirt, so bildet sich in der Flüssigkeit bald, bei gut unterhaltener Strömung des Aussenwassers in 24 Stunden ein Niederschlag, welcher bei fortgesetzter Dialyse sich, wenigstens zum grössten Theil, wieder löst. Die Trübung kann dann wieder hervorgerufen werden durch Zusatz von Salzsäure zu der durch ... Dialyse nahezu neutral gewordenen Flüssigkeit, und zwar am besten so, dass der Gehalt an HCl auf 0,02 % gebracht wird. Die Substanz, welche die Trübung hervorruft, ist ein sehr kräftig wirkendes Pepsin und wurde im künstlichen Magensaft aus der Schleimhaut des Schweines, des Hundes und des Kalbes, ebenso in Lösungen von Handelspepsin gefunden. Zur Herstellung einer für genauere Untersuchungen genügenden Menge wurden die Schleimhäute von 10 Schweinemagen zerhackt und mit 6 L. 0,5%iger Salzsäure 5 Tage lang bei 37° digerirt, dann durch einen Brei von Fliesspapier an der Luftpumpe filtrirt und das Filtrat in Pergamentpapierschläuchen in einem grossen Reservoir mit strömendem Leitungswasser 24 Stunden dialysirt. Nun wurde der Niederschlag mittels Centrifuge abgeschieden, mit 30—40 cc 0,2%iger Salzsäure bei 37° eine Stunde digerirt und gegen destillirtes Wasser dialysirt. Alsbald setzte sich ein feinkörniger Niederschlag ab, der sich bei lange andauernder Dialyse zum grössten Theil wieder löste, durch Salzsäurezusatz wieder hervorgerufen werden konnte. Am vortheilhaftesten war es, 15—20 Stunden zu dialysiren und dann den Dialysatorinhalt zu filtriren. Der Niederschlag wurde wieder in 0,2%iger Salzsäure gelöst, filtrirt und nochmals 15—20 Stunden dialysirt. Der so erhaltene Niederschlag wurde mit wenig destillirtem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Ein grosser Theil der wirksamen Substanz blieb aber in der ursprünglichen, dialysirten Verdauungsflüssigkeit gelöst zurück. Zur wenigstens theilweisen Ausscheidung musste die Flüssigkeit concentrirt werden, was am besten durch Behandlung der Lösung nach dem Centrifugiren mit basischem Bleiacetat und Ammoniak geschah. Der entstandene Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und mit gesättigter Oxalsäurelösung zersetzt. Nach 24—36stündigem Dialysiren des Filtrats wurde der Niederschlag mittels der Centrifuge ausgeschieden, in 0,2%iger Salzsäure bei 37° digerirt und wie oben behandelt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz lässt sich leicht fein zerreiben und bildet dann ein gelbliches, kaum hygroskopisches Pulver. Dieses löst sich nicht merkbar in Wasser, wohl aber in verdünnter Kochsalzlösung und in verschiedenen verdünnten Säuren, am besten bei Körpertemperatur. Es ist eine sehr labile Eiweisssubstanz, die ungefähr 1 % Phosphor enthält. Wird die saure, klare Lösung über einer Flamme erhitzt, so findet eine Spaltung statt in ein bei saurer Reaction unlösliches Nucleoproteid, eine in warmem

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1896, S. 281.

Alkohol leicht, in kaltem schwer lösliche phosphorhaltige Eiweiss-substanz und in eine Albumose. Es drängt sich nun die Frage auf, ob dieser Stoff die Wirkung des Pepsins nur deshalb zeigt, weil derselbe das Enzym mechanisch mitgerissen hat oder ob er selbst als das Enzym, als das wahre Pepsin betrachtet werden dürfte. Wie es P. scheint, sprechen verschiedene Gründe dafür, die Frage im letzteren Sinne zu beantworten.

*Pepsin „Dike“* von Thomas Christy u. Co., London E. C., Limestreet 25, wird in der Form schöner, durchsichtiger, silberglänzender Lamellen geliefert, welche im Wasser sofort zu einer klaren Lösung zerfliessen. Die Eiweiss lösende Kraft wird 1:3000 garantirt, d. h. ein Theil löst 3000 Theile Eiweiss in 4 bis 6 Stunden.

*Keimfreies Pepsin.* Nach R. G. Eccles<sup>1)</sup> ist ein Pepsin, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, verdächtig, mit Keimen stark inficirt zu sein. Ein lösliches Pepsin, welches nach 24stündigem Stehen in wässriger Lösung in einem warmen Raume einen fauligen Geruch abgibt, sollte man nicht verwenden. Die Dosis des Pepsins ist unbestimmt, Erwachsene können ohne Schaden 3—4 g einnehmen; in der Regel giebt man 0,6 g als Anfangsdosis. Patienten, welche an überschüssiger Magensäure leiden, sollten Pepsin nur nach Entsäuerung ihres Magens nehmen. In den Fällen, wo Diphtheriemembranen entfernt worden sind, oder bei brandigen Wunden, sollten nur die allerbesten Handelsmarken von Pepsin verwendet werden. Eccles prüfte ein Pepsin des Handels, dessen Verdauungsfähigkeit 1:25000 Eiweiss betrug, und bedauert, ein solches Präparat, dessen Herstellung leider noch zu theuer sei, nicht immer zur Hand zu haben. Man könnte mit einem solchen Pepsin in Verbindung mit antiseptischen Mitteln die Diphtherie- und andere septische Keime wirksam bekämpfen.

*Das Verhalten von Pepsin nach dem Erhitzen* studirte F. A. Thompson<sup>2)</sup>. Die Frage, ob Pepsin zu Zwiebacks oder dergl. verbacken werden kann, ist insofern von gewissem praktischen Interesse, als es im Handel derartige Gebäcke giebt, deren specifische Wirksamkeit auf einem Gehalte an Pepsin beruhen soll. Verf. hat derartige Kuchen untersucht und dieselben zu seiner Ueberraschung pepsinhaltig gefunden, während von anderer Seite kein Pepsin darin nachgewiesen werden konnte. Thompson nimmt an, dass die ihm übergebenen Kuchen mit einer starken Pepsinlösung „verbessert“ worden sind, während in den anderen das Pepsin durch Verbacken zerstört war. Diese Befunde legten es nahe, die Einwirkung höherer Temperaturen auf die Verdauungsfähigkeit des Pepsins zu ermitteln. Er stellte zunächst Backversuche mit verschiedenen Pepsinsorten an, und fand, dass sämtliche Gebäcke in fertigem Zustande kein nachweisbares Pepsin mehr enthielten. Es wurden sodann Verdauungsversuche

1) Therap. Notes 1896, No. 4.

2) Bull. of Pharm. 1895, No. 12.

mit verschieden stark erhitzten Pepsinsorten unternommen, mit folgenden Resultaten:

## 1. Pepsinmischung.

	Verdaunungs- fähigkeit.
Original . . . . .	500
Erhitzt auf 121,1° C. eine Stunde . . . . .	500
" " 137,7° C. " " weniger als . . . . .	100
" " 146,1° C. " " " " . . . . .	75
" " 154,4° C. " " " " . . . . .	75
" " 176,6° C. " " wirkungslos. . . . .	

## 2. Unlösliches Pepsin.

Original . . . . .	4000
Erhitzt auf 121,1° C. eine Stunde . . . . .	4000
" " 137,7° C. " " . . . . .	1000
" " 154,4° C. " " . . . . .	200

## 3. Lösliches Pepsin (stückig).

Original . . . . .	4000
Erhitzt auf 121,1° C. eine Stunde . . . . .	4000
" " 137,7° C. " " . . . . .	200

## 4. Lösliches Pepsin (pulverisirt).

Original . . . . .	2000
Erhitzt auf 121,0° C. eine Stunde . . . . .	2000
" " 137,7° C. " " wirkungslos. . . . .	

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass das trockene, unlösliche Pepsin mehr Hitze aushalten kann, als das lösliche. Weitere Versuche über den Gegenstand stellt Thompson in Aussicht.

Die Einwirkung von Aether, Alkohol und Chloroform auf Pepsin hat W. Lauren<sup>1)</sup> experimentell geprüft und gefunden, dass Aether, Chloroform und Alkohol in keinem Falle das Vermögen des Pepsins, Eiweiss zu lösen, zu erhöhen vermögen, im Gegentheil kleine Dosen die Einwirkung des Pepsins bedeutend hemmen, und zwar schon bei dem Zusatz von 0,5 % Aether und 2 % Alkohol oder einigen  $\frac{1}{100}$  % Chloroform zur Pepsinlösung, selbst bei Temperaturen, welche bedeutend unter der gewöhnlichen Körpertemperatur liegen.

Ueber pflanzliche Oxydationsfermente, insbesondere in *Phytolacca decandra* berichtet Ed. Schär<sup>2)</sup>. Die erste Veranlassung, in der *Phytolacca decandra*, einer in Amerika einheimischen, im südlichen Europa verbreiteten Pflanze, ein oxydirend wirkendes Enzym zu vermuthen, gab eine Notiz, nach welcher den Blättern derselben im frischen Zustande die Eigenschaft der Phosphorescenz im Dunklen zukommen soll. Zu den Versuchen des Verfassers diente ein Glycerinauszug, da Glycerin gerade Enzyme leicht löst, ohne sie zu verändern. Wasserstoffsperoxyd: Werden die Fermentlösungen mit mehr oder weniger verdünnten Lösungen des Superoxyds zusammengebracht, so tritt nach kurzer Zeit die Zerlegung des letzteren unter Entwicklung neutralen Sauerstoffs

1) Chem. Ztg. 1895, Rep. 313.

2) Vierteljahrsschr. naturf. Gesell. in Zürich 1896, 41, 233.

ein. Ozonübertragende Wirkung: Besondere Energie zeigt das Phytolaccaferment bezüglich der Eigenschaft, den locker gebundenen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds, sowie der in isolirten äther. Oelen sich bildenden superoxydähnlichen Verbindung mit dem Charakter ozonisirten Sauerstoffs auf Guajakharz zu übertragen bezw. die Bläuung von verd. Guajaktinctur zu bewirken. Das Vorhandensein eines Oxydationsferments zeigt sich besonders in der energisch bläuenden Wirkung, die man beobachtet, wenn die frische Wurzel der blühenden Pflanze auf Querschnittflächen mit einer weingeistigen Guajakharzlösung bestrichen wird. — Auch Pyrogallol wird sehr schnell oxydirt. Wird eine einprocentige Lösung mit etwas Fermentlösung versetzt und in ein etwa zur Hälfte gefüllt werdendes Gefäss gegeben, so nimmt die Flüssigkeit schon nach wenigen Tagen eine braunrothe, in's Violette spielende Farbe an. Weitere Wirkungen des Phytolaccaferments: Bei Contact der Fermentlösung mit einer im Dampfbade erwärmten Mischung von Stärke und Wasser, bei gleichzeitiger Abhaltung der mikroskopischen Luftkeime, tritt sehr bald Zuckerbildung ein. — Ferner konnte festgestellt werden, dass durch das Phytolaccaferment eine Spaltung des Amygdalins bewirkt wird.

Mit dem aus *Russula delica* isolirten Fermente hat Bourquelot<sup>1)</sup> Versuche angestellt, um zu erfahren, wie sich dasselbe verschiedenen synthetisch dargestellten chemischen Körpern gegenüber verhalten würde. Seine Versuche erstreckten sich vorläufig auf Phenolderivate und aromatische Amine und haben zu folgenden Resultaten geführt: Anisol wird in alkoholisch-wässriger Lösung durch eine Lösung des oxydirenden Pilzfermentes erst gelbgrün, dann dunkelroth bis schwarz gefärbt. Phenetol verhält sich wie Anisol. Guajakol färbt sich orangeroth bis granatroth und giebt einen ebenso gefärbten Niederschlag. Diese Reaction soll für Guajakol ganz charakteristisch sein und noch durch äusserst geringe Spuren des oxydirenden Fermentes hervorgerufen werden, so dass Bourquelot vorschlägt, zum Nachweis oxydirender Substanzen an Stelle von Tinct. Guajaci eine wässrige Lösung von Guajakol anzuwenden. Veratrol färbt sich gelbroth, welche Färbung nach und nach wieder verschwindet. Kreosol wird erst grün, dann gelb und rothgelb gefärbt. Eugenol giebt einen weissröthlichen Niederschlag und entwickelt deutlichen Vanillegeruch, der aber bald wieder verschwindet. Aehnlich verhält sich Acetylenol, während in einer Lösung von Vanillin durch das Pilzferment erst lediglich eine Trübung hervorgerufen wird, welche sich schliesslich zu einem grauen Niederschlage verdichtet. Auch Vanillesäure zeigt dieselben Erscheinungen. Praktischen Werth erhalten diese Arbeiten dadurch, dass wir uns nun den Grund der Unverträglichkeit mancher Arzneimittel erklären können. Da z. B. auch arabisches Gummi, Pflaumengummi, Kolanüsse und andere Drogen oxydirende Fermente enthalten, so lassen sich die

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, IV, 10.



eigenthümlichen, unvorhergesehenen Färbungen leicht erklären, welche solche Arzneimittel in Gegenwart von Guajakol und anderen häufig angewendeten organischen Verbindungen liefern. Es folgt aus diesen Beobachtungen aber auch, dass es zur Erlangung farbloser oder rein gefärbter galenischer Präparate nothwendig erscheint, auf die weit verbreiteten oxydirenden Fermente in den Drogen Rücksicht zu nehmen.

Ein Ferment, welches die Bildung des Salicylsäuremethylesters (Wintergreenöl) in der Rinde und dem Holze von *Betula lenta* bewirkt, hat A. Schneegans<sup>1)</sup> isolirt. Er nennt dasselbe *Betulase* und schreibt ihm die Fähigkeit zu, das in dem Rohmaterial enthaltene Gaultherin in Zucker und Salicylsäuremethylester zu zersetzen.

#### VIII. Farbstoffe.

Ueber eine *neue Methode zur Bereitung und Anwendung des Borax-Carmins* schreibt M. Radais<sup>2)</sup>. Borax-Carmin hat sich als vorzügliches Färbemittel für Pflanzenschnitte in der Mikroskopie sehr bewährt, doch erfordert die Anwendung desselben in wässriger Lösung fast immer die vorherige Zerstörung des Zellinhalts, da anderenfalls bei der Fixirung des Carmins durch Waschen mit Alkohol der Farbstoff als grober Niederschlag in den Zellen abgeschieden wird. Versuche, diesem Uebelstande durch Verwendung einer alkoholischen Carminlösung abzuhelpen, führten zu keinen empfehlenswerthen Resultaten, entweder trat gar keine Färbung auf oder dieselbe liess sich erst nach langer Zeit erkennen. Nach mehrfachen Versuchen ist Verfasser zu folgender Formel gelangt: Carminpulver 2 g, Borax 8 g, Alkohol von 70° 200 g. Das Gemisch wird ungefähr 20 Minuten am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, dann lässt man absetzen, erkalten und filtrirt schliesslich. Die alkoholische Lösung soll genau 70 % Alkohol enthalten, es ist daher rathsam, gleich von vornherein einen Alkohol von 71—72° zu nehmen, um den beim Kochen stets entstehenden kleinen Verlust auszugleichen. Die Lösung hält sich in verschlossenen Fläschchen gut. Zu färbende Schnitte sollen vor dem Färben einige Augenblicke in 70 %ig. Alkohol gelegt werden. Die Kern- und die Zellmembranen färben sich energisch, letztere um so schneller je reicher sie an Pectinstoffen sind; verholzte und verkorkte Partien färben sich hingegen nicht. Um gute Resultate zu erzielen, lasse man die Schnitte mindestens 20 Minuten in der Farblösung, die Dauer der Immersion kann aber sehr verlängert werden, ohne eine Ueberfärbung des Gewebes befürchten zu müssen. Die dem Farbbade entnommenen Schnitte werden erst mit Alkohol von 70° gewaschen, dann mit immer stärkerem Alkohol behandelt, bis sie schliesslich durch absoluten Alkohol vollständig entwässert werden. Auf diese Weise wird

1) Journ. f. Pharm. v. Els.-Lothr. 1896, 1.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. Ser. VI, T. II, S. 149.

jeder Niederschlag von Farbstoff in den Zellen vermieden. Diese Carminlösung eignet sich auch sehr zu Gegenfärbungen, z. B. Carmin und Jodgrün oder Methylenblau. Die zunächst mit einem dieser Farbstoffe behandelten Schnitte werden mit Alkohol von 70° abgewaschen und dann in die Carminlösung gebracht. Das Carmin substituirt so das Jodgrün in allen nicht verholzten Theilen der Membran.

*Luteolin*, der gelbe Farbstoff von *Reseda luteola*, wurde zuerst von Chevreul isolirt. Demselben kommt nach den neueren Untersuchungen von Perkin<sup>1)</sup> die bereits von Hlasiwetz aufgestellte Formel  $C_{15}H_{10}O_6$  zu. Beim Methylinen wurde das Tetramethylderivat  $C_{15}H_6O_6(CH_3)_4$  erhalten. Das Luteolin verbindet sich wie Quercetin, Fisetin und Morin mit Mineralsäuren und liefert Producte, welche durch Wasser wieder in Säure und Luteolin gespalten werden. Es bildet eine in farblosen Nadeln krystallisirende Tetracetyl-Verbindung.

L. Weigert<sup>2)</sup> lieferte Beiträge zur *Chemie der rothen Pflanzenfarbstoffe*. Aus seinen Untersuchungen und Beobachtungen sind folgende Ergebnisse hervorzuheben: 1. Das Roth der verfärbten Blätter der *Vitis*-Varietäten, von *Ampelopsis quinquefolia*, *Rhus Axphina*, *Cornus sanguinea* etc. ist mit dem der Traube in seinen Reactionen sehr nahe übereinstimmend (*Verfärbungsroth* oder *Weinroth*). 2. Der in der rothen Varietät von *Beta vulgaris* vorkommende rothe Farbstoff ist mit dem der rothen Blätter von *Iresine*, *Amaranth*, *Achyantes* und *Ackermelde*, sowie jenem der Frucht von *Phytolacca decandra* in seinen Reactionen vollkommen übereinstimmend (*Rübenroth*). 3. Zur Gruppe des Weinrothes gehören alle jene rothen Farbstoffe, welche mit basischem Bleiacetat blaugraue oder blaugrüne Niederschläge geben, die Erdmann'sche Reaction liefern, mit concentr. Salzsäure in der Kälte behandelt sich heller roth färben und ausgefällt werden. Bei der Neutralisation mit Ammoniak, Kali oder Kalk verhalten sie sich gleich, und geht der Farbumschlag bei dem Neutralitätspunkte — auf Lackmus bezogen — vor sich. 4. Die Gruppe des Rübenrothes giebt mit basischem Bleiacetat rothe Niederschläge, liefert die Erdmann'sche Reaction, concentr. Salzsäure färbt sie bei gewöhnlicher Temperatur dunkelviolet, beim Erhitzen werden die Farbstoffe der Lösungen rasch zerstört. Der Farbumschlag bei der Behandlung mit Alkali stimmt nicht mit dem des Lackmusfarbstoffes überein, sie behalten auch in schwach alkalischer Lösung noch ihre rothe Farbe. 5. Die violetten oder schwarzrothen Farbstoffe der Blätter von *Coleus hero*, des Rothkohls, der Malvenblumenblätter etc. stehen mit jenen der Verfärbungsrothen in naher Beziehung. Dieses *Malvenviolett* ist in den Pflanzen als Verbindung vorhanden, welche durch freie Säuren zersetzt wird

1) Chem.-Ztg. 1896, 20. 154.

2) Jahresber. d. öhol. u. pomol. Lehranstalt 1895, 8. 10.

und dann dieselben Verbindungen giebt, wie die rothe Farbstofflösung des Weinrothes.

*Xanthophyll und Chlorophyll.* A. Tschirch<sup>1)</sup> ist es mit Hilfe eines neuen Apparates, des Quarzspectrographen gelungen, die sogenannte Endabsorption (des Violett und Ultraviolett) einer Anzahl von Farbstoffen, die physiologisches Interesse haben, in Bänder aufzulösen. Da Glas das Ultraviolett in beträchtlichem Maasse absorbiert, so ist es nicht möglich, auch nicht bei Anwendung der Photographie Bilder zu erhalten, die viel über N Frauenhofer ( $\lambda = 0,358 \mu$ ) hinausgehen; mit dem Auge ist das Sonnenspectrum sogar nur bis H ( $\lambda = 0,397 \mu$ ) sichtbar. Der zum Theil nach Angaben von Tschirch construirte Apparat, auf dessen nähere Beschreibung hier verzichtet werden muss, gestattet nun die Endabsorption vielfach in Bänder aufzulösen. Wie A. Tschirch mit Hilfe dieses neuen Apparates nachgewiesen hat, ist das Xanthophyll kein einheitlicher Körper. Zur Darstellung des Rohxanthophylls wird möglichst reines, von anderen Phanerogamen freies Gras gewaschen, mit Wasser mehrfach ausgekocht, in der hydraulischen Presse ausgepresst und die Presskuchen mit 96%ig. Alkohol, dem etwas Aetzkali zugesetzt wurde, durch Percoliren ausgezogen. Die ablaufende Flüssigkeit muss stets alkalisch sein. Das Filtrat wird verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Diese auch beim Eindampfen sich nicht bräunende Lösung enthält das Chlorophyll in Form des Kaliumsalzes der Chlorophyllinsäure neben den Seifen der Fette, sowie das Phytosterin und das Xanthophyll. Das Kaliumchlorophyllinat löst sich ebenso wie das Xanthophyll leicht in Seifenlösungen. Schüttelt man aber die obige tiefgrüne, wässrige Lösung mit Aether aus, so tritt in den Aether nur das Xanthophyll und das Phytosterin über; der Aether färbt sich tief orangegelb, das Chlorophyll jedoch bleibt in der wässrigen Seifenlösung gelöst. Dampft man die ätherische Lösung, nachdem dieselbe durch öfteres Schütteln mit Wasser vom Kali und der Seife befreit worden ist, ein, so erhält man einen schmierigen orangegelben Rückstand von ganz ausserordentlichem Färbevermögen und starkem Safrangeruch. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man gelbe, bei weiterer Reinigung durch Umkrystallisiren weisse Nadeln von Phytosterin (Schmelzpunct 138,5) von der Formel  $C_{24}H_{44}O + H_2O$ , welche alle Cholesterinreactionen geben. Tschirch erhielt bei gleicher Behandlung diese Krystalle aus den verschiedensten Pflanzen; es geht daraus hervor, dass Phytosterin ein allgemein verbreiteter Bestandtheil des Plasmas ist. Nach Beseitigung des Phytosterin durch Auskrystallisiren erhält man im Eisschrank kleine derbe, oft zu mehreren vereinigte Krystalle eines gelben Körpers, der sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Die Krystalle zeigen schwimmend einen eigenartigen Metallglanz. Ihr Schmelzpunct (uncorrigirt

1) Ber. d. Deutsch. botan. Ges. 1896, 76.

153°) ist schwer zu bestimmen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich dieser Körper, den Tschirch *Xanthocarotin* nennt, wie Carotin und Polychroit sofort tief violettblau, welche Färbung schnell in ein schmutziges Braun übergeht. Das Xanthocarotin ist es, welches die sogenannten Xanthophyllbänder im Absorptionsspectrum der Blattauszüge giebt; das ganze Ultraviolett wird durchgelassen. Das oben erwähnte dicke, tief orangegeleb gefärbte Oel enthält zwei gelbe Farbstoffe, nämlich einen, der die drei Bänder des Xanthocarotins giebt und einen solchen, der nur eine Endabsorption des Ultraviolett, aber keine Bänder zeigt. Löst man das gelbe Oel in Petroläther und fügt Jod hinzu, so fällt ein Jodid des noch im Oel enthaltenen Xanthocarotins als tief grün gefärbter Körper aus. Die überstehende Flüssigkeit behält ihre gelbe Färbung, auch wenn das überschüssige Jod durch Schütteln mit verdünntem Kali entfernt worden ist; sie enthält das Xanthophyll (im engeren Sinne), dem, wie die Untersuchung mit dem Quarzspectrographen lehrt, keinerlei Absorptionsbänder zukommen. Beide Körper, Xanthocarotin sowie Xanthophyll, sind stickstofffrei. Durch Tschirch's Untersuchung ist erwiesen, dass in dem gelben Farbstoff der Blätter zwei gelbe Farbstoffe mit durchaus verschiedenen spectralanalytischen Verhalten vorhanden sind. Aber auch die gelben Farbstoffe der Blüten und der Früchte lassen sich in drei Gruppen einteilen: I. solche, welche vorwiegend Xanthocarotin enthalten und wenig oder gar kein Xanthophyll, die also die Bänder des Xanthocarotins und gar keine oder geringe Absorption des Ultravioletts zeigen (*Viola biflora*, *Geum montanum*, *Kerria japonica* und *Doronicum*); II. solche, welche nur Xanthophyll enthalten, die also die Xanthocarotinbänder nicht geben, dagegen eine starke Absorption des Ultravioletts zeigen (*Corydalis lutea*, *Calendula officinalis*, *Carthamus*, Fruchtschale der Citrone, *Macis*); III. solche, welche sowohl reichlich Xanthocarotin, wie auch Xanthophyll enthalten, also Bänder und Endabsorption zeigen (*Ranunculus acris*, *Caltha palustris*, *Verbascum*, *Viola lutea* und *tricolor*, *Primula officinalis*, *Ribes aureum*, Narben von *Crocus sativus*); dadurch ist erklärt, warum die Endabsorption des Ultravioletts bald weiter, bald weniger weit gegen Blau vorrückt. Die Endabsorption des grünen Farbstoffs der Blätter, der *Phyllocyaninsäure*, sowie ihrer Kupfer- und Zinkverbindung, ist mit Hilfe des genannten Apparates ebenfalls in ein Band aufgelöst worden, welches ganz die gleiche Lage hat, wie das sogenannte Soret'sche Blutband des Hämoglobins. Da nun auch die von Tschirch aus dem Chlorophyll zuerst dargestellte rothe *Phyllopurpurinsäure*, welche Schunck und Marchlewski Phylloporphyrin nennen, nach diesen Autoren spectralanalytisch sehr nahe mit dem aus Blut dargestellten Hämatorporphyrin verwandt ist, so ist nunmehr nach Tschirch wohl kein Zweifel mehr, dass in der That zwischen dem Blutfarbstoff und dem Chlorophyll Beziehungen bestehen. Die Formel des Hämatorporphyrins ist  $C_{16}H_{18}N_2O$ , die des Phylloporphyrins nach Schunck und March-

lewski  $C_{16}H_{18}N_2O_8$ . Zur Darstellung der Phyllocyaninsäure, welche Sch. und M. Phyllocyanin nennen, giebt Tschirch folgende verbesserte Vorschrift: Grössere Mengen (50 kg) möglichst reines, mit kaltem Wasser gewaschenes Gras, welches weder blühende Exemplare, noch andere Phanerogamen enthalten darf, werden zunächst mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser nichts mehr aufnimmt, dann wird die weiche Masse in der hydraulischen Presse vom Wasser getrennt und die festen Presskuchen in einem irdenen Percolator mit 96 %igem Alkohol kalt ausgezogen, nach Verlauf einiger Tage durch Dampf schwach erwärmt und nach dem Erkalten abgepresst. Das Gras ist völlig entfärbt, der Auszug tiefgrün gefärbt. Der Auszug wird (unter Ausschluss aller Metallapparate) in Glasretorten und dann in Porcellanschalen so weit eingedampft, bis die Flüssigkeit alkoholfrei ist und sich eine schmierige, nunmehr braune Masse abgeschieden hat. Die tiefbraune Flüssigkeit wird abgegossen und die oben erwähnte ausgeschiedene Masse so lange mit heissem Wasser behandelt, bis letzteres nichts mehr aufnimmt; dann wird die braune Masse, welche aus Fett, Phytosterin, Wachs, Chlorophyll und Xanthophyll besteht, mit rauchender Salzsäure behandelt. Dieselbe löst nur das Chlorophyll mit tiefblauer Farbe auf und lässt Fett, Phytosterin, Wachs, Xanthophyll und ein schon bei der Extraction sich bildendes Zersetzungsproduct des Chlorophylls, das Phylloxanthin, zurück. (Je unreiner das Gras war und je länger die Extraction dauerte, um so mehr Phylloxanthin entsteht.) Die Behandlung der ihre schmierige Beschaffenheit behaltenden Masse mit Salzsäure wird so lange fortgesetzt, als dieselbe noch etwas aufnimmt. Die tiefblaue Salzsäurelösung wird durch Glaswolle filtrirt und dann in dünnem Strahle in die dreissigfache Menge Wasser eingegossen; es fällt ein flockiger, brauner Niederschlag, der durch Decantiren bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, dann abermals in Salzsäure gelöst und wiederum mit Wasser gefällt wird. Man löst den trockenen Niederschlag dann in Alkohol, worin sich das meiste löst, verdampft die Lösung vorsichtig zur Trockne und behandelt mit Chloroform, welches nur einen Theil löst und ein sammetschwarzes Pulver ungelöst lässt. Die chloroformige Lösung liefert beim langsamen Verdunsten ein körnig krystallinisches Pulver (besser krystallisirt die Phyllocyaninsäure aus Alkohol), beim raschen Verdampfen zur Trockne fast schwarze Lamellen mit prachtvoll stahlblauer Oberflächenfarbe. Die Elementaranalysen stimmen auf die Formel  $C_{24}H_{28}N_2O_4$ . Der schwer bestimmbare Schmelzpunkt liegt zwischen  $140-145^\circ$ ; bei  $150^\circ$  tritt Zersetzung ein. Das Kupferphyllocyanat  $(C_{24}H_{27}N_2O_4)_2Cu$  verlangt 7,16 % Kupfer; das Kupfer ist in dieser Verbindung vollständig maskirt. Das Zinkphyllocyanat bildet sich beim Erwärmen von Phyllocyaninsäure mit Zinkoxyd oder Zinkstaub; da sich basische Salze bilden, so ist der Zinkgehalt nicht feststehend. In Folge dessen bestand früher die Ansicht, dass das Zink nur eine schwer zu beseitigende Verunreinigung sei; es ist aber nach

Tschirch zweifellos, dass eine Zinkverbindung vorliegt. Das Zinkphyllocyanat giebt dasselbe Spectrum wie die lebenden Blätter. Wird Phyllocyaninsäure längere Zeit mit Eisessig und Zinkstaub behandelt, so wird sie nahezu entfärbt: die Lösung wird gelblich und ist in diesem Zustande auch im Lichte in einer Wasserstoffatmosphäre unbegrenzt haltbar; bei Wasserzusatz nimmt sie eine rothe Farbe an, bei Luftzutritt wird sie alsbald wieder gelbgrün. Das Eisensalz der Phyllocyaninsäure, die selbst ebenso wenig wie alle anderen rein dargestellten Chlorophyllderivate Eisen enthält, ist leicht zersetzlich. Seine rein grüne Lösung verändert sich an der Luft sofort und wird gelbgrün. Dass das Chlorophyll ein Eisensalz der Phyllocyaninsäure sei, ist durch nichts bewiesen, doch nimmt Tschirch an, dass das Chlorophyll der Blätter eine Verbindung der Phyllocyaninsäure mit einem noch unbekannten Paarling ist, da alle Säuren, selbst Ameisen- und Kohlensäure in Blattauszügen Phyllocyaninsäure in Freiheit setzen. Die bisher neben mehreren Bändern beobachtete Endabsorption der Phyllocyaninsäure hat Tschirch mit Hilfe des Quarzspectrographen in ein breites Band (VI) auflösen können. Auch die Kupfer- und Zinkverbindungen der Phyllocyaninsäure zeigen dieses Band. Das neue Band VI ist von allen Bändern das stabilste nach Lage und Intensität und tritt schon in sehr verdünnten Lösungen auf. An derselben Stelle hat Soret im Blutspectrum ein Band gefunden. Es ist nach diesem, wie auch nach dem oben Gesagten anzunehmen, dass der Blutfarbstoff zwar nicht identisch mit dem Chlorophyll ist, dass beide aber die gleiche Atomgruppe enthalten müssen und wahrscheinlich Abkömmlinge der gleichen Muttersubstanz sind. Alle untersuchten Körper beider Gruppen lieferten beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyrrol, so dass man annehmen muss, dass im Chlorophyll wie im Blutfarbstoff der Pyrrolring steckt; ob aber Pyrrol oder ein Pyrrolabkömmling, ist noch unentschieden.

G. Staats<sup>1)</sup> berichtete über den *gelben Blattfarbstoff der Herbstfärbung*. Durch Digestion der durch Herbstfärbung völlig gelben Blätter der Sommerlinde mit siedendem Alkohol erhält man eine intensiv gelbe Lösung. Um dieselbe mit der des Phylloxanthins zu vergleichen, zerlegte Staats durch Einleiten von Salzsäuredämpfen das Linden- sowie Pseud-Akazienchlorophyll in Phylloxanthin und Phyllocyanin. Das Linden- wie Pseud-Akazienphylloxanthin zeigen die rothe Fluorescenz des Chlorophylls, während diese Erscheinung an der alkoholischen Lösung der durch Herbstfärbung gelben Lindenblätter nicht auftrat. Demnach ist das Herbstgelb, für welches der Verf. den Namen *Autumnixanthin* vorschlägt, mit Phylloxanthin nicht identisch. Kalilauge giebt mit den siedenden alkoholischen Lösungen des Herbstgelbs der Sommerlinde und Hainbuche rothbraune Niederschläge und gelbe Lösungen. Der Niederschlag löst sich in Wasser mit prachtvoll granatrother Farbe. — Ob der durch Herbstfärbung entstandene gelbe Farbstoff im grünen Blatte schon vorgebildet ist, konnte Verf. nicht entscheiden.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 28. 2807.

### III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

*Zur Schilddrüsenfrage; von C. F. Schaergens<sup>1)</sup>.*

*Die Schilddrüsenfrage vor dem XIV. Kongress für innere Medicin<sup>2)</sup>.*

*Die Konservierung frischer Schilddrüsen.* Trotz der von verschiedenen Seiten in den Handel gebrachten Thyreoidinpräparate ziehen es noch manche Aerzte vor, frische Schilddrüsen zu füttern. Da dieselben aber nicht jederzeit zu erlangen sind und sich im rohen Zustande nicht lange unverändert halten, hat Vigier<sup>3)</sup> versucht, dieselben durch chemische Agentien zu konserviren. Er bereitete die Drüsen von allen unbrauchbaren Anhängseln (Fett, Haut, Blut u. s. w.), verarbeitete sie zu einem Brei und untermischte diesen mit Boraxpulver und Kohlepulver. Die Menge jeder so vorbereiteten Drüse füllt er dann in zehn gleichen Dosen in Kapseln und hat beobachtet, dass sich diese noch nach Jahren gleich wirksam wie die frischen Drüsen und vollkommen unzer setzt zeigten. Wieviel Borax und Kohle zur Konservierung nothwendig sind, hat Verf. leider nicht angegeben. Auch durch das Mischen des Drüsenbreies mit Zucker und Verarbeiten der Masse zu Pastillen sollen haltbare, in der Wirkung der frischen Drüse gleiche Präparate zu erzielen sein. — Yvon<sup>4)</sup> schlägt die Anwendung von Borsäure zu demselben Zwecke vor. Er hat damit präparirte, ebenfalls in Kapseln gefüllte Drüsen nach einem Jahre unverändert wirksam befunden. — Ein *haltbares Schilddrüsenextract* zum Zwecke subcutaner Injection erhält man nach Versuchen, welche Verf. in Gemeinschaft mit einem Arzt machte, dadurch, dass man die gereinigten und zu Brei zerriebenen Drüsen 48 Stunden lang durch Glycerin enthaltendes Wasser extrahirt und das Extract durch einen sterilen Wattebausch filtrirt. Wärme darf

1) Pharm. Ztg. 1896, 158.    2) d. Apoth.-Ztg. 1896, No. 82.    3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 1; d. Pharm. Ztg. 1896, 46.    4) ebenda.

nach den bisher gemachten Erfahrungen bei der Darstellung von Schilddrüsenpräparaten nicht angewendet werden.

*Darstellung von Thyreoproteid.* (D. R.-P. No. 87906 von Ignatz Notkin in Kiew.) Zur Darstellung des Thyreoproteides behandelt man Schilddrüsen mit Aether, welcher Fett und Paramilchsäure entfernt, und extrahirt sie fein zerhackt 24 Stunden lang mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht kalten Wassers unter Konservirung durch Thymol, presst die Drüsen ab, klärt das Extract durch Koliren und Centrifugiren und fällt das Thyreoproteid durch gesättigte Lösung von Salzen, besonders Ammoniumsulfat oder auch Magnesiumsulfat oder Chlornatrium, eventuell unter Beihülfe von Säure oder durch diese selbst. Der Niederschlag von Thyreoproteid wird ausgewaschen, durch wasseranziehende Stoffe oder Luftleere getrocknet und vor dem Gebrauch für medicinische Zwecke sorgfältig durch Dialyse weiter gereinigt. Oder man lässt den Niederschlag von Thyreoproteid in Wasser quellen, löst ihn in einer geringen Menge Alkali und trocknet die eventuell neutralisirte Lösung ein oder fällt das Thyreoproteid wieder aus. Das Thyreoproteid ist giftig und kann Krämpfe u. dergl. Erscheinungen verursachen, eignet sich aber als Heilmittel bei Basedow'scher Krankheit.

Das *Thyraden* ist nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen unbegrenzte Zeit haltbar; es hat einen guten Geruch und Geschmack; es ist völlig frei von Ptomainen, ungiftig und bei Einhaltung der richtigen Dosis ohne unangenehme Nebenwirkungen; es ist von gleichmässiger Wirkung, da nicht die Drüse mit ihrem wechselnden Gehalt an wirksamen Stoffen vorliegt, sondern letztere selbst in bestimmter Menge in dem Producte geboten werden und zwar in derjenigen Form, wie sie in den Drüsen natürlich vorkommen. Es wird in folgender Form in den Handel gebracht: 1. als trocknes Pulver mit Milchzucker auf den doppelten Gehalt an frischer Drüse eingestellt, also: 1 g Thyraden = 2 g frischer Schilddrüse, 0,7 mg Jod enthaltend; 2. in Pillen und Tabletten, jede 0,3 g frischer Schilddrüse entsprechend. Die Dosis für Erwachsene beträgt nach Kocher in Bern: anfänglich 1,0—1,5 g Thyraden pro die, und steigt bis ausnahmsweise 5,0 g pro die, entsprechend 7—10 Thyraden-Pillen oder -Tabletten bis ausnahmsweise 30 Stück pro die. Die Dosis für Kinder beträgt  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  obigen Quantums<sup>1)</sup>.

Ueber *Werthbestimmung der Schilddrüsenpräparate*; von Ewald<sup>2)</sup>.

Die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. haben die Darstellung des *Thyrojodins* nach dem weiter unter angegebenen patentirten Verfahren aufgenommen. Die gewonnene braune, amorphe Substanz entspricht nach ihrem Gewichte 0,2 bis 0,5 % der frischen Drüse und erweist sich, wie aus Beobach-

1) Mittheilung der Firma Knoll & Co.; d. Pharm. Centralh. 1896, 174.

2) d. Pharmac. Ztg. 1896, 98.



tungen, welche Roos<sup>1)</sup> an Menschen und Hunden anstellte, mit Sicherheit hervorgeht, als annähernd ebenso wirksam als die entsprechende Menge der frischen Drüse. Der Körper ist in Wasser fast unlöslich, in Weingeist schwer löslich; in verdünnten Alkalien löst er sich leicht und wird aus der Lösung durch Säuren wieder gefällt. Er zeigt keine Eiweissreactionen, enthält aber stets in geringer Menge Phosphorsäure in organischer Bindung, so dass der Gedanke nahe lag, dass es sich um ein Spaltungsproduct einer Nukleinsäure handle. Der Nachweis des Jods geschah durch Veraschung des Thyrojdins mit Aetznatron und Salpeter, Lösung der Schmelze in Wasser, Ansäuerung mit Salpetersäure und Schütteln mit Chloroform. Die violette Färbung der letzteren zeigte die Anwesenheit von Jod an, das, da die völlige Reinheit der verwendeten Reagentien erwiesen wurde, nur dem Thyrojojin entstammen konnte.

Ueber die *Werthbestimmung von Schilddrüsenpräparaten*<sup>2)</sup>. Benysek untersuchte verschiedene Thyreoïdintabletten auf den Gehalt des von Fränkel isolirten krystallinischen Thyreo-antitoxins und fand, dass der Gehalt an diesem wirksamen Bestandtheile in 25 Tabletten zwischen 0,0214 und 0,720 g schwankte, ein Zeichen dafür, dass die Aufstellung sicherer Prüfungsvorschriften für die Schilddrüsenpräparate sehr wünschenswerth ist.

*Jodothyrin* ist eine neue (correctere) Bezeichnung für *Thyro-jodin*; mit diesem Heilmittel sollen in neuester Zeit auch bei Psoriasis vulgaris (Schuppenflechte) gute Erfolge erzielt worden sein<sup>3)</sup>.

*Verfahren zur Darstellung der wirksamen Substanz der Thyreoïdea* von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, D. R.-P. 86072. Man kocht die Schilddrüse vom Hammel 25—30 Stunden lang mit 10 %iger Schwefelsäure, kühlt die erhaltene Lösung ab, filtrirt den sich dabei absondernden feinflockigen braunen Niederschlag ab, welcher fast die gesammte wirksame Substanz der Schilddrüse enthält, kocht diesen Niederschlag mit Alkohol aus und verdunstet den letzteren, wobei man eine undeutlich krystallisirte, braun gefärbte Substanz in Menge von etwa  $\frac{1}{2}$  % vom Gewicht der frischen Drüse erhält. Diese wirksame Substanz wird mit der 25fachen Menge Milchzucker gemischt und das schwach gefärbte Gemisch zur Entfernung noch anhaftender Fettbestandtheile mit Aether extrahirt.

*Darstellung der wirksamen Substanz der Thyreoïdea*. D. R.-P. No. 87561 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Zur Aufschliessung der Thyreoïdea (Schilddrüse) können statt Säuren gemäss dem Hauptpatente auch Alkalien verwendet werden; man digerirt die Schilddrüse z. B. mit verdünnter Natronlauge, trennt die Lösung durch Abschöpfen von Fett und versetzt sie mit einer Säure, wodurch ein Niederschlag entsteht, welcher neben der wirksamen Substanz der Drüse noch freie Fett-

1) d. Pharm. Ztg. 1896, 80.

2) Ebenda 1896, No. 6.

3) Pharm. Centralh. 1896, 718.

säuren enthält. Um letztere zu entfernen, löst man den Niederschlag in heissem Alkohol, filtrirt und lässt das Filtrat abkühlen, worauf der grösste Theil der Fettsäuren auskrystallisirt.

*Ueber Thyrojodin, Thyreoantitoxin und „lösliches Thyrojodin“.* Die wirksame Substanz der Schilddrüsen ist nur zum kleinsten Theile in freiem Zustande in den Drüsen enthalten, zum grösseren Theile ist sie an zwei Eiweisskörper gebunden, welche aber nach neueren Mittheilungen Baumann's<sup>1)</sup> leicht von einander getrennt werden können. Durch Behandlung mit Säuren, Alkalien oder durch künstliche Verdauung wird aus den Eiweissverbindungen das Thyrojodin abgeschieden, wie aus dem oben mitgetheilten patentirten Verfahren der Elberfelder Farbwerke auch ersichtlich ist. Dieses Verfahren gründet sich auf die Extraction der Drüsen mit verdünnter Schwefelsäure, während Prof. Baumann in seiner neuesten Veröffentlichung über Thyrojodin angiebt, dass auch durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure den Drüsen die jodhaltige Substanz allmählich völlig entzogen wird. Aus der so gewonnenen Lösung wird nach Ansäuern mit Essigsäure beim Kochen ein reichliches Eiweisscoagulum abgeschieden, welches alles Jod und die ganze wirksame Substanz der Schilddrüsen enthält. Die eingedampften, von den Coagulationen getrennten Filtrate haben sich als vollständig wirkungslos erwiesen, während die durch Essigsäure ausgeschiedenen flockigen Massen dieselbe Wirkung wie frische Drüse oder wie reines Thyrojodin ausübten. Diese werden ja auch nach dem erwähnten Verfahren zur Darstellung des Thyrojodins verwendet. In Bezug auf das *Thyreoantitoxin* von Fränkel sagt Baumann (l. c.), dass dasselbe unmöglich die im Sinne der Schilddrüsentherapie wirksame Substanz sein könne. Da Fränkel aber der Meinung ist, dass die Filtrate der Eiweissfällung die wirksame Substanz der Schilddrüsen enthalten, was den vorher erwähnten von Baumann und Roos festgestellten Thatfachen widerspricht, so liegt der Gedanke nahe, dass er die Fällung nicht vollständig bewirkt und dadurch allerdings einen Theil des durch verdünnte Säure extrahirten Thyrojodins beim Eindampfen der Filtrate erhalten hat, wodurch sich die Wirkung des sogen. Thyreoantitoxins erklären lässt. Es bleibt allerdings auch bei der Verarbeitung der Drüsen auf Thyrojodin nach der Baumann'schen Methode ein kleiner Theil derselben immer in Lösung, obgleich das reine Thyrojodin in Wasser fast unlöslich ist. Dieses „*lösliche Thyrojodin*“, von dem es nach Baumann noch nicht feststeht, ob es die unverändert wirksame Substanz oder ein Derivat derselben oder eine andere jodhaltige Verbindung ist, soll ebenso wirksam sein, wie das Thyrojodin. Danach wäre also die bisher von Baumann bestrittene Möglichkeit eines zweiten wirksamen Körpers in der Schilddrüse doch nicht ganz ausgeschlossen und man darf mit grossem Interesse den weiteren Mittheilungen über das lösliche Thyrojodin, welches, so

1) Münch. med. Wochenschr. 1896, 17.

viel aus den bis jetzt vorliegenden kurzen Notizen ersichtlich ist, stets neben dem eigentlichen Thyrojodin erhalten werden kann, entgegen sehen <sup>1)</sup>).

*Ueber die Wirkung des Thyrojdins*; von E. Roos <sup>2)</sup>). Verfasser hält auf Grund seiner Untersuchungen für erwiesen, dass die therapeutische Wirksamkeit der Schilddrüsensubstanz durch ihren Gehalt an Thyrojodin bedingt ist, dass dieser Körper also das charakteristische, für den normalen Verlauf einer Reihe wichtiger Körperfunktionen unentbehrliche Product dieser Drüse ist, welches vermöge seiner specifischen und intensiven Wirksamkeit als organische, dem Körper besonders adäquate Jodverbindung eine bedeutende Rolle in der Therapie zu spielen berufen zu sein scheint.

*Ueber Thyrojodin*; von F. Goldmann <sup>3)</sup>).

*Ueber Thyreoantitoxin und Thyrojodin; Thyreoidismus*; von A. Magnus-Levy <sup>4)</sup>).

Baumann <sup>5)</sup> hat Untersuchungen über den Jodgehalt der Schilddrüse bei Menschen in verschiedenen Altern und Gegenden und bei Thieren bei verschiedener Fütterung angestellt. Die Methode der quantitativen Bestimmung des Jods, welche auch zur Werthbestimmung der Schilddrüsenpräparate im Handel Verwendung finden kann, mag ausführlicher wiedergegeben werden: 1 g der getrockneten und mit einer feinen Kaffeemühle zerkleinerten Drüsen wird mit 5 cc Wasser und 2—2,5 g reinem Aetznatron in einem Silbertiegel von 60—80 cc erhitzt, bis völlige Verkohlung eintritt und keine brennbaren Gase mehr entweichen. Nach Entfernung der Flamme wird 1—1,5 g fein gepulverter Salpeter zur Schmelze zugegeben, wodurch alle Kohle in wenigen Sekunden verbrannt wird. Die erkaltete Schmelze wird in 50 cc Wasser gelöst, filtrirt, nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure (1:4) angesäuert, mit 10 cc Chloroform gut durchgeschüttelt und in den Beobachtungscylinder verbracht. In einem zweiten völlig gleichen Cylinder werden 10 cc Chloroform, 25 cc Wasser, 10 cc concentrirte Natriumsulfatlösung — die Natriumsulfatlösung bezweckt ein klares Absetzen des Chloroforms —, sowie einige Tropfen Natriumnitritlösung verbracht und zu dieser Lösung so lange Jodkaliumlösung von bestimmtem Gehalt zugetropft, bis nach Ansäuern und Umschütteln die Intensität der Färbungen der Chloroformlösungen in beiden Cylindern völlig gleich ist. Die verbrauchte Menge Jodkalium entspricht dann einer gleichen Menge Jod in der untersuchten Substanz. Durch Controlversuche wurde festgestellt, dass bei genauem Einhalten der Methode die Verluste nur sehr gering sind und keine Bildung von Jodsäure stattfindet.

*Ist das Jodothyrin (Thyrojodin) der lebenswichtige Bestandtheil der Schilddrüse?* Von E. Baumann und E. Goldmann <sup>6)</sup>).

1) Pharm. Ztg. 1896, 328. 2) Zeitschr. f. physiol. Chemie XII, 18—61; d. Pharm. Ztg. 1896, 470. 3) Pharm. Ztg. 1896, 90.

4) Deutsch. med. Wochenschr. 1896, 491. 5) Zeitschr. f. physiol. Chemie XXII, 1—17. 6) Münch. med. Wochenschr. 1896, 1153.

*Ueber das normale Vorkommen des Jods im Thierkörper*; von E. Baumann und E. Roos<sup>1)</sup>).

*Ein jodhaltiges Product der menschlichen Schilddrüse*; von A. Gürber<sup>2)</sup>).

*Ueber die Jodverbindung der Schilddrüse*; von S. Fraenkel<sup>3)</sup>).

*Ajodin* ist ebenfalls ein jodhaltiger Körper aus der Schilddrüse. Dieses Präparat wird von der Firma Hoffmann, Traub & Co. in Basel hergestellt und unter dem gesetzlich geschützten Namen Ajodin in den Handel gebracht. Das Ajodin enthält die wirksamen, namentlich die jodhaltigen Bestandtheile der Schilddrüse an Proteine gebunden in der von der Natur gegebenen Form und ist frei von Zersetzungsproducten und nachherigen Zusätzen, wie Milchzucker u. s. w. Es ist geschmack- und fast geruchlos, 1 g Ajodin entspricht 10 g frischer Schilddrüse<sup>4)</sup>.

Nach Untersuchungen von R. Tambach<sup>5)</sup> enthalten die Schilddrüsen *Inosit* und zwar in Mengen von 0,5—1 %.

*Ueber jodhaltige Organismen und deren arzneiliche Anwendung*; von E. Harnack<sup>6)</sup>).

*Organotherapeutische Mittheilungen*; von C. Schaerger<sup>7)</sup>).

*Präparate aus thierischen Organen.* Ausser den schon bekannten verschiedenen Präparaten aus der Schilddrüse (Thyreoida), Prostata-Drüse, Knochenmark (Medulla ossium rubra) bringt die Firma E. Merck in Darmstadt auch noch solche Präparate, getrocknet, in Pulver- und Tablettenform aus nachstehenden Organen: Thymus-Drüse, Gehirnmasse (Cerebrum), Hirnanhang (Glandula pituitaria oder Hypophysis cerebri), Eierstock (Ovarium), Nebenniere (Glandula suprarenalis), Niere (Renes) etc. in den Handel<sup>8)</sup>.

*Organo-Präparate.* In einem Flugblatte der Londoner Firma Burroughs, Wellcome & Co. befinden sich unter bereits bekannten Präparaten folgende neuere in Tablettenform: *Lebersubstanz*, indicirt bei Lebercirrhose, Gelbsucht etc.; *Milchdrüsen*, gegen allzu reichliche oder erschwerte Menstruation, Fasergeschwulst des Uterus etc.; *Muttertrompetensubstanz*; *Ohrspeicheldrüsen*, bei Ovarialerkrankungen angewendet; *Rückenmark*, verabreicht bei Gehirn- und Rückenmarkkrankheiten (die Tabletten enthalten in unverändertem und gleichem Verhältnisse „Myelin“ und die übrigen „Nervenphosphate“); *Speicheldrüsen*, welche bei ungenügender Ptyalinzufuhr und stellvertretend nach dem Ausscheiden der Drüsen wirken sollen; *Uterussubstanz*, bei allen Beschwerden und Krankheiten nach Entfernung der Gebärmutter anzuwenden; *Zirbeldrüse*, angezeigt bei organischen und functionellen Gehirnkrankheiten<sup>9)</sup>.

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. XXI, 481.

2) Münch. med. Wochenschr. 1896, N. 23; Pharm. Ztg. 1896, 413.

3) Wien. med. Bl. 1896, No. 13—15; Münch. med. Wochenschr. 1896, 398.

4) d. Pharm. Ztg. 1896, 598.

5) Pharm. Centralh. 1896, 167.

6) Münch. med. Wochenschr. 1896, S. 196.

7) Pharm. Ztg. 1896, 597.

8) Pharm. Centralh. 1896, 72.

9) Ebenda 1896, 786.

*Blutegel-Infusum, ein neues Organpräparat.* Seit den Untersuchungen Haycraft's ist es bekannt, dass im vorderen Abschnitt des Blutegelkörpers eine besondere Substanz gebildet wird, welche die Eigenschaft besitzt, das Blut vor der Gerinnung zu schützen, also die von den Aerzten oft gefürchtete Bildung von Thromben bei Verletzungen, Compressionen, Erweiterungen der Gefässe und Circulationsstörungen zu verhüten. Eguet<sup>1)</sup> in Bern hat diese Substanz therapeutisch zu verwerthen versucht, indem er Infusa von Blutegeln herstellte und diese auf ihre antithrombische Wirkung bei Kaninchen untersuchte. Er fand, dass in der That das Blutegel-Infus Kaninchenblut vor der Bildung von Thromben um Fremdkörper herum schützt. Die minimale Dosis, die er zu injiciren hatte, betrug das Infus eines Blutegels pro 55 cc Blut; auf den Menschen übertragen (vorausgesetzt, dass Menschenblut sich genau so verhalte wie Kaninchenblut), würde das Infus von 80—90 Blutegeln nöthig sein, um das Blut eines 130 Pfund schweren Mannes vor der Thrombenbildung zu schützen, und zwar nur vorübergehend; denn der Schutz hält nicht an und seine Dauer ist, wie Verfasser fand, um so geringer, je besser die Nieren arbeiten.

*Didymin und Splenin* sind zwei organotherapeutische Präparate englischer Herkunft. Das Didymin wird aus den Hoden von Bullen bereitet, das Splenin aus der Milz<sup>2)</sup>.

*Lienaden*, ein Extract der Milz, wird von der chemischen Fabrik Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. hergestellt; die Milz ist mit Erfolg bei Malariacachexie und Milzhypertrophie im Verein mit Knochenmark angewendet worden<sup>3)</sup>.

*Linadin* wird von der chemischen Fabrik F. Hoffmann-Laroche & Cie. in Basel aus der Milz hergestellt. Dasselbe wird in einer Ausbeute von 10 % aus dem frischen Organ gewonnen und stellt ein feines, dunkel gefärbtes Pulver dar, das ohne fremde Beimengungen äusserst leicht austrocknet und sehr beständig ist; dem fast geruchlosen Präparate haftet ein ausgesprochener Leberthranesgeschmack an. In Wasser ist Linadin unlöslich; beim Kochen mit verdünnter Essigsäure gelatinirt es; concentrirte Mineralsäuren spalten das Product und lösen dasselbe theilweise auf. Die Veraschung des Körpers ist eine äusserst schwierige; sie gelingt nur dann in befriedigender Weise, wenn man kleine Mengen nach dem Verkohlen wiederholt mit viel rauchender Salpetersäure eindampft und kräftig vor dem Gebläse glüht. Der Verbrennungsrückstand beträgt 3,06 %, derselbe enthält bedeutende Mengen von Phosphorsäure und, als besonders interessirenden Bestandtheil, Eisen. Sorgfältig angestellte Versuche förderten auch die nicht uninteressante Thatsache zu Tage, dass der neue Körper auch eine deutliche Jodreaction giebt, wenn man ihn mit Salpeter und Soda verschmilzt, die Schmelze in Wasser löst und nach dem Ansäuern mit salpetrigsäurehaltiger

1) D. Med.-Ztg. 1896, 12; d. Pharm. Ztg. 1896, 116.

2) d. Pharm. Centralh. 1896, 655.

3) Therap. Wochenschr. 1896, 17.

Salpetersäure die wässrige Lösung mit Chloroform schüttelt. 10 g Linadin werden mit 20 g chemisch reiner Soda und 10 g chemisch reinem Kalisalpeter in einer Nickelschale gut gemischt, zuerst über der gewöhnlichen Bunsenflamme erhitzt und nachher vor dem Gebläse so lange geschmolzen, bis die Schmelze sich nicht mehr verändert. Nach dem Erkalten löst man den Inhalt der Schale unter Erwärmen in destillirtem Wasser und stellt die Flüssigkeit auf 200 cc ein. Von dieser Lösung bringt man 50 cc, entsprechend 2,5 g Linadin, in einen Scheidetrichter und säuert vorsichtig mit einem Gemenge von 96 g concentrirter chemisch reiner Salpetersäure und 4 g rauchender Salpetersäure schwach an. Man muss sich vor allzu reichlichem Zusatz des Säuregemisches hüten, weil überschüssige salpetrige Säure nach den gemachten Erfahrungen den Erfolg der Reaction stört und das Jod ganz oder theilweise der Bestimmung entzieht. Beim Ansäuern färbt sich die Lösung unter kräftigem Aufbrausen schwach gelb. Die saure Flüssigkeit wird nun zwei Mal mit je 10 cc Tetrachlorkohlenstoff gut ausgeschüttelt. Die beiden Ausschüttlungen werden in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Gläschen unter kräftigem Schütteln mit  $\frac{1}{100}$ -Normalnatriumthiosulfat bis zur dauernden Entfärbung titirt. Man verbraucht dazu 0,3—0,4 cc  $\frac{1}{100}$ -Normalnatriumthiosulfat, entsprechend 0,0152—0,0203 % Jod. Nachdem nun schon in verschiedenen Organen (Schilddrüse, Ovarium, Hypophyse, Thymus und Milz) wenigstens der qualitative Jodnachweis gelungen ist, dürfte es interessant sein, sich bei den Organen, wo auch quantitative Zahlen bereits vorliegen, über den absoluten Jodgehalt Rechenschaft zu geben. Vorläufig müssen wir uns bei dieser Parallele auf Schilddrüse und Milz beschränken; wir werden aber nicht ermangeln, die Versuche auch auf die anderen Organe auszudehnen, um wenn möglich auch für diese die quantitativ-analytischen Daten zu beschaffen. Der absolute Jodgehalt der Schilddrüse beträgt bei einem Durchschnittsgewicht von 10 g pro Drüse 0,004 g Jod. Im Linadin finden wir 0,015—0,020 % Jod, so dass der absolute Jodgehalt bei einem Milzgewichte von 1,0—1,5 kg sich auf 0,015—0,020 resp. 0,0225 bis 0,030 g beläuft. Die Milz enthält also 3,75—5, resp. 5,5—7,5 Mal mehr Jod als die Schilddrüse. Es scheint hieraus ohne Weiteres hervorzugehen, dass nicht dem Jod an und für sich die therapeutischen Wirkungen zugeschrieben werden dürfen, sonst könnte ja z. B. die Schilddrüsenfütterung durch Verabreichung von Milz ersetzt werden, während die Versuche diese Substituierung vollständig in Abrede stellen. Vielmehr vertreten wir die Ansicht, dass der Gesamtheit der durch die Thätigkeit des betreffenden Organes erzeugten organischen Verbindungen, die zum Theile Jod enthalten, die physiologische Aufgabe bzw. therapeutische Brauchbarkeit zuzuschreiben ist. Gestützt auf die oben angeführten Zahlen über den Jodgehalt der Schilddrüse und Milz, glauben wir zu der Annahme berechtigt zu sein, die Schilddrüse als ein dem Blute Jod zuführendes Organ betrachten zu können, während

die Milz das Jod zurückhält und in ihrem Gewebe als Reservestoff aufspeichert. Um für diese Hypothese eine eventuelle Stütze zu erbringen, werden wir die Milz von jungen und alten Thieren auf ihren Jodgehalt untersuchen und s. Z. an dieser Stelle darüber berichten, wie auch über unsere weiteren im Gange befindlichen organo-therapeutischen Versuche.

Methoden zur *Bestimmung des Eisens und Jod im Linadin* hat E. Barell<sup>1)</sup> ausgearbeitet.

Als *Eurythrol* bringt die chemische Fabrik von Landshoff & Meyer in Grünau ein neues Präparat aus der Organotherapie in den Handel. Es ist eine braune, dem Fleischextract ähnliche Substanz von würzigem Geschmack und aromatischem Geruch und besteht aus einem wässerigen Extract der Rindermilz, welchem zur Conservirung und Geschmacksverbesserung reichlich Kochsalz und zur Erreichung einer constanten Concentration Pflanzenschleim beigelegt ist. Das Präparat ist überaus haltbar, unschädlich und angenehm zu nehmen; man giebt es wie Liebig's Fleischextract als Zusatz zu Suppen, Saucen oder als Bouillon in einer Tasse Wasser aufgekocht; die tägliche Dosis sind 1—2 Theelöffel. In die Therapie hat Cohnstein<sup>2)</sup> das Eurythrol eingeführt; ausgehend von den bekannten Untersuchungen über die blutbildende Eigenschaft der Milz wendete es derselbe bei Blutarmuth und Bleichsucht an und erzielte damit in mindestens zwei Drittel der Fälle günstige Erfolge<sup>3)</sup>.

*Ovarium.* E. Merck in Darmstadt stellte auf Veranlassung von Mond drei Ovariinpräparate für dessen Versuchszwecke her: 1. aus ganzen Ovarien, 2. aus Eierstockkrindensubstanz und 3. aus Follikelinhalt; diese Stoffe wurden zu gleichen Theilen mit Kochsalz (ää 0,25) zu Tabletten geformt<sup>4)</sup>.

Das *Ovariinum sicc.* Merck (Ovarialsubstanz) ist aus dem gesammten Ovarium der Kühe dargestellt und zwar, indem man es nach Möglichkeit vom Fette befreit und sodann unter strikter Einhaltung aseptischer Kautelen, bei einer Wärme, die 40° C. nicht übersteigen darf, trocknet. Die Ovarien sind in ihrer Grösse sehr verschieden; das Durchschnittsgewicht eines frischen Ovarium beträgt ca. 12 g. Gewöhnlich ergeben 5 Ovarien 7,5 g Ovariinum siccatum. Um die Dispensation zu erleichtern, hat Merck ausser dem Ovariinum siccatum auch comprimirt Ovariin-Tabletten dargestellt, welche je 0,1 g Ovariin. sicc. pulv. mit einem indifferenten Excipiens gemengt enthalten. Es entsprechen somit 15 Stück dieser Tabletten einem frischen Ovarium. Die Ovariin-Tabletten gelangen in Originalpackung, in Gläsern zu 50 und 100 Stück, in den Handel. Nach verschiedenen Autoren beträgt die Tagesdosis 0,8—4,5 Ovariin. In Anbetracht des Fehlens schädlicher Nebenwirkungen sind bei der Dosirung keine allzu engen Grenzen zu ziehen. So gab Mainzer in den ersten drei Tagen der Behand-

1) Pharm. Ztg. 1896, 855.

2) A. med. Centr.-Ztg. 1896.

3) Pharm. Centralh. 1896, 397.

4) ebenda 1896, 382.

lung 3 Mal täglich 1 g. Zeigte sich eine Wirkung, so liess er für einige Tage 1,5 g 3 Mal täglich nehmen und verminderte beim Nachlassen der Beschwerden die Dosis allmählich auf 0,5—1,0 pro die.

*Oophorin* wird von Freund<sup>1)</sup> aus frischen Rinder- und Schweineovarien hergestellt und zwar werden Ovarien von nur gesund befundenen Thieren des Berliner Schlachtviehhofes verwendet. Das Oophorin der Rinderovarien unterscheidet sich von dem der Schweineovarien dadurch, dass ersteres infolge des grösseren Gehaltes an Lutein-Farbstoff, der in den corpora lutea lagert, gelb gefärbt ist, während das Oophorin der Schweineovarien die graue Farbe von getrocknetem Fleische besitzt. Der Geruch beider Producte ist kein unangenehmer, er ist peptonartig, da wahrscheinlich unter Einwirkung der Enzyme ein geringer Theil des Albumins während der Herstellung der Präparate in Pepton umgewandelt wird. Das Oophorin kommt in Form von Tabletten zu 0,5 g ohne Zusatz wie Milchzucker etc. in den Handel.

*Sphygmogenin*. Dieser Stoff wurde von Fränkel<sup>2)</sup>, zwar noch nicht in ganz reinem Zustande, aus der Nebenniere dargestellt. Der Stoff ist mit Neurin nicht identisch; er bewirkt Steigerung des Blutdruckes in der Nebenniere. Die Nebenniere ist wie die Schilddrüse ein Entgiftungsorgan. Werden gewisse giftige Körper z. B. Nikotin, mit Nebennierensaft zusammengebracht, so büssen sie ihre Giftigkeit ein.

*Suprarenaden*, Extract der Nebennieren, von der mehrfach genannten Firma Knoll & Co. dargestellt, ist nach deren Mittheilung bei Diabetes mellitus, Diabetes insipidus und Morbus Basedowii angezeigt<sup>3)</sup>.

*Die Toxine der Diphtherie und des Tetanus*. In der Lehre von den Toxinen sind L. Brieger und Boer<sup>4)</sup> zu neuen wichtigen Ergebnissen gelangt. Ihre Studien hatten die Toxine der Diphtherie und des Wundstarrkrampfes zum Gegenstande. Ihr Ziel war, die Toxine möglichst frei von allen bei der bisherigen Darstellung ihnen anhaftenden Beimengungen darzustellen. Den Weg wies ihnen eine frühere Erfahrung. Sie hatten gefunden, dass die Antitoxine und Toxine der Diphtherie und des Tetanus aus ihren Lösungen durch Schwermetalle in Form von mehr oder minder löslichen Doppelverbindungen niedergeschlagen werden. Am zweckmässigsten erwies sich das Chlorzink. Die Herstellung der Toxin-Zinkdoppelsalze gelingt leicht. Sehr schwierig hingegen war die nächste Aufgabe, auf die es ankam, nämlich, die innige Paarung der Toxine mit den Zinksalzen auf wenig eingreifende Weise zu zerlegen. Bei den vielfältigen Versuchen stellten Brieger und Boer zunächst fest, dass die Toxine durch Säuren äusserst

1) Apoth.-Ztg. 1896.  
Centralh. 1896, 239.

2) Deutsche Medic.-Ztg. 1896; d. Pharm.

3) Pharm. Centralh. 1896, 240.

4) Deutsche med. Wochenschr.; d. Apoth.-Ztg. 1896.



leicht vernichtet werden, dass im Gegensatz hierzu schwach alkalische Substanzen die verderbliche Kraftentfaltung der Toxine nicht im mindesten beeinträchtigen. Danach war das weitere Vorgehen einzurichten. Die Combination von Ammoniakderivaten führte zum Ziele. Es gelang Brieger und Boer bei Züchtung von Diphtheriebacillen in Peptonbouillon und auf eiweissfreien Nährboden auf diesem Wege ein amorphes Diphtherietoxin darzustellen, das folgende Eigenschaften hat: Es ist optisch inactiv und verhält sich den gebräuchlichen Reactionen der organischen Chemie gegenüber völlig passiv. Alkohol, Aether, Aceton zerstören bald ebenso wie Säuren das gereinigte Diphtherietoxin, während in schwachen Alkalien die biologischen Eigenschaften des Toxins sich nicht verändern. Oxydirende Substanzen in äusserst verdünnter und ganz schwach alkalisirter Lösung zerstören das Diphtherietoxin augenblicklich, während schwach reducirende Substanzen in schwach alkalischer Lösung selbst nach 24stündiger Einwirkung der specifischen Einwirkung gar keinen Eintrag thun. Die Widerstandsfähigkeit des Toxins gegen reducirende Substanzen steht ganz im Einklange mit den grundlegenden Feststellungen Paul Ehrlichs über das Sauerstoffbedürfniss des Organismus. Dass man wirklich ein Diphtherietoxin vor sich hatte, wurde durch die Prüfung an Thieren, die Tödtung von Thieren und die Erzeugung von künstlicher Immunität erwiesen. Bei diesen Untersuchungen stellten Brieger und Boer noch eine wissenschaftlich und praktisch gleich wichtige Thatsache fest. Sie fanden, dass den abgetödteten und vom Toxin befreiten Diphtheriebakterienleibern die Fähigkeit innewohnt, in den Thierkörper eingespritzt, umfangreichen Gewebszerfall (Nekrose) und Eiterung hervorzurufen. Die toxinfreien Diphtheriebakterien tödten in Aufschwemmung unter die Haut von Meerschweinchen eingespritzt etwa 500 g schwere Thiere in Gaben von 0,01 g unter Nekrotisirung und Eiterung an der Stelle der Einspritzung in 48 Stunden. Bei der Section erhält man ein ganz anderes Bild als bei der künstlichen Ansteckung mit lebenskräftigen Diphtherie-Bacillen. Brieger und Boer schliessen aus ihren Versuchen, dass „die des specifischen Giftes entkleideten Bakterien-leiber Träger eines nekrotisirenden Giftes sind“.

*Ueber das Diphtherie-Heilserum.* Vortrag von Behring<sup>1)</sup>.

*Diphtherie Antitoxin.* Unter einer I.-E. (Immunisirungs-Einheit) versteht man diejenige Antitoxinmenge, welche genügt, 2500 g lebendes Meerschweinchengewicht gegen die zehnfach tödtliche Dosis Diphtheriegift zu schützen (bei Injectionen des mit dem Gift gemengten Antitoxins und Verwendung von ca. 250 g schweren Thieren). Ein Serum, das eine I.-E. in einem Cubikcentimeter enthält, nennt man Normalserum (dasselbe hat also einen Immunisirungswerth von  $\frac{1}{2500}$ ). Ein Serum, welches in einem Cubikcentimeter 100 I.-E. enthält, nennt man 100 faches Normalserum; es besitzt also einen Immunisirungswerth von  $\frac{1}{250000}$ . Nach

1) Berl. klin. Wochenschr. 1896, 903; d. Pharm. Centralh. 1896, 753.

französischer Werthbestimmung hat dieses 100 fache Serum die Stärke 50 000, da die französischen Autoren ihr Serum nicht mit der 10 fach tödtlichen Menge Gift, sondern an grösseren Thieren mit der binnen 30 Stunden tödtenden Menge lebender Cultur bestimmen <sup>1)</sup>).

*Ueber die staatliche Controle des Diphtherieserums* machte Ehrlich <sup>2)</sup> einige interessante Mittheilungen.

*Das Trübwerden von Heilserum* ist, wie Dershwowski <sup>3)</sup> mittheilt, durchaus nicht immer, wie vielfach angenommen wird, durch bacterielle Verunreinigung desselben bedingt, vielmehr können die Ursachen durch die Herstellung auf künstlichem oder natürlichem Wege hervorgerufen sein. Zu den natürlichen Ursachen gehört die unvollkommene Abscheidung des Fibrins bei der Gerinnung des Blutes, welche oft am dritten Tage noch nicht beendet ist. Bedingt kann dieses sein durch zu häufigen Aderlass, durch Hunger unmittelbar vor demselben, wodurch eine Verengerung der weissen Blutkörperchen eintritt, durch Affection der Nieren bei Erzielung der Immunität des Pferdes u. s. w. Ferner ist oft beobachtet worden, dass die völlig klaren Sera verschiedener Thiere, wenn man sie zusammengiesst, trübe werden. Zu den künstlichen Gründen sind zu rechnen die Aenderung der Menge des freien Alkalis, Aenderungen der Löslichkeit der Eiweiss- und Fettkörper im Serum durch Zusatz gewisser Antiseptica und die durch letztere gebildeten unlöslichen Eiweisskörper. In dem Zusatze der Carbonsäure als Antisepticum liegt die grösste Gefahr des Trübwerdens, denn das Phenol kann nur in gelöster Form zugefügt werden. Das dabei aber zugesetzte Wasser ruft Löslichkeitsdifferenzen des Fettes und Cholesterins hervor, welche sich anfangs als Opalescenz später als deutliche Trübung ausscheiden, während die Carbonsäure mit den Eiweisskörpern schwerlösliche Verbindungen eingeht. So lange es sich nur um Opalescenz oder geringe Trübungen handelt, ist das Serum bekanntlich noch verwertbar. Entgegen den obigen Ausführungen betonte Dinkler <sup>4)</sup>, dass grade die Carbonsäure dem im Auslande gebrauchten Kampher als Conservierungsmittel vorzuziehen sei. Es scheint also, dass es hauptsächlich darauf ankommt, dieselbe in der richtigen Weise anzuwenden, wenn ein haltbares Serum erzielt werden soll.

*Die Concentration verschiedener Diphtherieheilsersa.* Vergleichende Versuche mit englischem, deutschem, französischem, belgischem und schweizerischem Serum haben nach einem Berichte des Chem. and Drugg. Ergebnisse geliefert, welche für die deutschen Lieferanten dieses wichtigen Heilmittels recht erfreulich sind und aus denen hervorgeht, dass die staatliche Ueberwachung der Serumproduction, wie sie in Deutschland eingeführt worden ist,

1) Ber. v. E. Merck über das Jahr 1895.

2) Berl. klin. Wochenschr. 1896, 441; Pharm. Centralh. 1896, 359.

3) Wratsch 1895, 1427; d. Pharm. Ztg. 1896, 269.

4) Pharm. Ztg. 1895, No. 88.

innerhalb gewisser Grenzen eine sichere Gewähr für die Güte des in alle Welt versendeten deutschen Diphtherieheilserums bietet. Nächst diesem scheint das in Belgien dargestellte Serum die grösste Concentration und Sicherheit in der Wirkung aufzuweisen, dann erst kommen Frankreich und die Schweiz und zuletzt England. Es wird aus diesem Grunde den englischen Serumfabrikanten auch empfohlen, sich, wie dies in Deutschland geschieht, mit Männern der Wissenschaft zu vereinigen und ihr Serum einer wissenschaftlichen Controle zu unterwerfen, da die Versuche, von denen der Chem. and Drugg. spricht, ausserordentlich grosse Schwankungen im Gehalte der verschiedenen Sera gezeigt haben, und andererseits selbst die höchst concentrirten englischen Sera sich als viel zu schwach für eine wirksame Bekämpfung der Diphtherie erwiesen. Das Verhältniss der einzelnen Serumarten zu einander ergibt am besten die nachstehende Tabelle, welche die niedrigste und höchste bei den erwähnten Versuchen gefundene Concentration in Immunisirungseinheiten pro Kubikcentimeter angiebt:

Englisches Serum 1 (British Institute of Preventive Medicine) . . . . .	20 bis 95 Einh.
Englisches Serum 2 (Burroughs, Wellcome u. Co.) . . . . .	3 „ 10 „
Englisches Serum 3 (Leicester Bacteriological Institute) . . . . .	1 „ 12,5 „
Deutsches Serum 1 (Meister Lucius u. Brüning) . . . . .	70 „ 250 „
Deutsches Serum 2 (E. Schering) . . . . .	70 „ 175 „
„ „ 3 (E. Merck) . . . . .	17,5 „ 30 „
Belgisches Serum (Institut Sérothérapique) . . . . .	125 „ 250 „
Französisches Serum (Institut Pasteur) . . . . .	20 „ 45 „
Schweizerisches Serum (William Vogt) . . . . .	25 „ 50 „ <sup>1)</sup>

*Ein direct gewonnenes 500 faches Diphtherie-Heilserum.* In der Februarsitzung der Gesellschaft der Aerzte in Wien machte R. Paltauf die Mittheilung, dass in dem von ihm geleiteten Institute sich gegenwärtig ein Pferd befindet, das, nach derselben Methode wie alle übrigen behandelt, ein 500 faches Serum liefert. Die Thatsache, dass ein in der gewöhnlichen Art behandeltes Pferd ein so starkes Antitoxin erzeugt, wie es der Vortragende erhalten hat, ist desshalb sehr interessant, weil sie zeigt, dass diese Verstärkung ganz von der Individualität des Thieres abhängt <sup>2)</sup>.

*Einwirkung verschiedener Conservierungsmittel auf Diphtherieheilserum.* Zur Conservirung wurden von Arloing <sup>3)</sup> folgende Mittel angewendet: Kampher, Salicylsäure, Thymol, Carbolsäure und Eucalyptol. — Mit Kampher, Eucalyptol und Carbolsäure blieb das Serum klar, trübte sich ein wenig mit Salicylsäure, mehr noch mit Thymol. Der Kampher zeigte auf die sich im Serum

1) d. Pharm. Ztg. 1896.

2) d. Pharm. Ztg. 1896, 126.

3) Lyon medical d. Pharm. Ztg. 1896, 57.

entwickelnden Mikroorganismen keine Wirkung, während die anderen Mittel hemmend und tödtend auf etwa vorhandene Keime wirkten. Die Einwirkung der einzelnen Mittel auf die Immunisirungskraft des Serum zeigt folgende Zusammenstellung (Lyon médical): Es wurden 100 Einheiten vermindert auf: 97,25 durch Carbolsäure, 96,37 durch Eucalyptol, 63,39 durch Tymol, 51,31 durch Tymol im Ueberschuss, 56,25 durch Salicylsäure. Danach wäre also das Eucalyptol fast ebenso brauchbar, wie die jetzt meist benutzte Carbolsäure. Arloing hat seinem Serum regelmässig 0,5 % Eucalyptol zugesetzt und dasselbe dadurch für sehr lange Zeit unverändert wirksam und klar erhalten. Zur Verschliessung der einzelnen Fläschchen benutzt er mit Vortheil sterilisirte, mit Paraffin getränkte Korkstöpsel.

*Serum antidiphthericum siccum* wird von England aus in den Handel gebracht. Es bildet feine goldgelbe Nadeln, die in der doppelten Menge Wassers löslich sind. Der Inhalt einer Tube (1 g zum Preise von 1 Mk.) soll nach D. Med.-Ztg. 10 cc des flüssigen normalen Serum entsprechen. Das Präparat, welches von der Londoner Firma Burroughs, Wellcome & Co. vertrieben wird, soll sich beliebig lange unverändert halten und scheint dem an anderer Stelle dieser Nummer erwähnten trocknen Heilserum ähnlich oder gleich zu sein<sup>1)</sup>.

*Ueber Antitoxine und Toxine; von Brieger u. Boer<sup>2)</sup>.*

Einen besonderen Fortschritt auf dem Gebiete der Serumtherapie bedeuten die Arbeiten Pfeiffer's<sup>3)</sup> über das *Choleraserum*. Derselbe immunisirte Ziegen mit Cholera-culturen und erhielt ein Serum, von welchem noch 0,1 mg im Stande war, 2 mg Cholera-cultur, die 6—7 fach tödtliche Dosis, im Körper des Meerschweinchens abzutöden. Durch Injection von 50 cc von diesem Serum lässt sich auf einen Menschen die Gesamtmenge der specifischen Schutzstoffe übertragen, die durchschnittlich ein Reconvalescent nach einem schweren Choleraanfall erworben hat. Auch mit dem Serum normaler Ziegen hat Pfeiffer antibacterielle Wirkungen hervorgebracht, doch sind diese Wirkungen nicht specifische und bedeutend schwächere. Die Gegenwart eines Antitoxins im Choleraserum konnte nicht nachgewiesen werden, so dass dasselbe nicht als Heilmittel, sondern als Prophylacticum und zu Immunisirungszwecken zu brauchen sein soll, eine Ansicht, welche derjenigen des auf dem Gebiete der Choleraabekämpfung sehr erfahrenen Haffkine nahe kommt.

*Ueber eine neue Entdeckung resp. Erweiterung auf dem Gebiete der Serumtherapie* berichtete Weissbecker<sup>4)</sup>. Das Princip des Verf. besteht darin, das Heilserum nicht von immunisirten Thieren, sondern von Menschen, welche durch die Natur selbst

1) Pharm. Ztg. 1896, 30.

2) Zeitschr. f. Hygiene u. Infectious-

krankh. Bd. XXI, S. 259; d. Apoth. Ztg.

3) d. Pharm. Ztg. 1896, 80.

4) Zeitschr. f. klin. Med. Bd. XXX, Heft 3 u. 4; d. Pharm. Ztg. 1896, 511.

immunisirt sind, zu gewinnen. Verf. hat besonders bei schweren Masernfällen (Masernpneumonien) mit dem Serum von Masern-reconvalescenten ausgezeichnete Resultate erzielt.

*Serum gegen Schlangengift.* A. Calmette bereitet seit zwei Jahren mit Hülfe des Serum immunisirter Pferde ein Serum gegen Schlangengift, welches er in besonders von Schlangen heimgesuchte Gegenden Indiens und Australiens versandte. Das Serum besitzt den Immunisirungswerth von  $\frac{1}{50000}$ , d. h., ein Kaninchen von 1 kg Gewicht wird durch Einspritzung von 0,1 g des Serums gegen eine tödtliche Dosis Schlangengift geschützt. Wie man dem Verf. aus Agra und Saigon mittheilt<sup>1)</sup>, hat sich das Serum dort monatelang unzersetzt gehalten. In Indien wurde durch E. Hankin von dem Serum in mehreren Fällen ein eigenthümlicher Gebrauch gemacht. Es kommen dort häufig Viehvergiftungen als Racheacte vor, indem den Thieren ein starkes Gift in Zeug gehüllt in den Anus eingeführt wird. Hankin überzeugte sich nun durch Versuche, dieses Gift mit dem Serum gegen Schlangengift zu paralisieren, von der Thatsache ausgehend, dass das fragliche Gift in der That aus Schlangengift bestand; eine indirecte Methode, die Natur von Giften durch die ihrer Gegengifte zu ermitteln, welche nach Ansicht Calmette's erweiterungsfähig auf andere Gifte ist. So könnte man beispielsweise durch Serum gegen Abrin den Nachweis führen, ob die fragliche Vergiftung durch Jequirity verursacht wurde, oder nicht u. s. w. Aus Annam wird ein Fall mitgetheilt, in welchem ein Eingeborener, welcher von einer Naja gebissen worden war und schon hochgradige Vergiftungserscheinungen zeigte, durch eine Injection von 12 cc Serum gerettet wurde. Bereits am Tage nach der Einspritzung waren sämmtliche Vergiftungserscheinungen verschwunden.

*Antistreptococcin*, Heilmittel gegen Streptococcen-Krankheiten, dargestellt in Lyon-Vaise und im bacteriologischen Institut von Dr. Niemann in Berlin controlirt, wird jetzt von der chem. Fabrik Winkel im Rheingau in den Handel gebracht<sup>2)</sup>.

*Antistreptococcen-Serum.* Versuche, ein für praktische Heilzwecke geeignetes Streptococcenserum herzustellen, sind seit Behring von vielen Forschern gemacht worden. Grösseres Aufsehen haben besonders die Veröffentlichungen Marmorek's aus dem Pasteur'schen Institut<sup>3)</sup> im Frühjahr vorigen Jahres erregt, da sie zum ersten Mal dieses Problem auf breiter Basis behandelten und ausgedehntere klinische Erfahrungen brachten. In der Berl. klin. Wchschr. 1896, S. 717 legt Aronson, der sich seit längerer Zeit mit experimentalen Untersuchungen über die Gewinnung eines wirksamen Antistreptococcen-Serums beschäftigt, seine Erfahrungen über diesen Gegenstand nieder. Seine Versuche, ein wirksames Streptococcotoxin zu erhalten, sind ziemlich ergebnislos verlaufen. Filtrate selbst der wirksamsten Streptococcenculturen zeigten sub-

1) Comptes rendus CXXII, 1896, No. 4.  
1896, 490. 3) s. a. Apoth. Ztg. 1895, 893.

2) Pharm. Centralh.

cutan, entweder gar keine Wirkung, oder es traten höchstens mässige Infiltrate auf. In anderer Weise sterilisirte Culturen waren gleichfalls nicht imstande subcutan Kaninchen zu töten. Auch aus den Leibern von Streptococcen gelang es nicht, ein tödtliches Gift zu gewinnen. — Die Prüfung des Streptococcen-Serums ist eine heikle Sache, da wir über ein constant wirkendes Testgift oder eine dementsprechende Cultur nicht verfügen. Nur vergleichende Serumprüfungen geben ein einigermaassen genaues Bild von der Wirksamkeit eines bestimmten Serums. Ein aus dem Pasteur'schen Institut hervorgegangenes Serum war, wie A. durch mehrere Versuche feststellte, seinen Streptococcen gegenüber nahezu völlig unwirksam. Die mangelnde Wirksamkeit dieses Serums dürfte sich dadurch erklären, dass sich die Antikörper schlecht halten. Ein von A. hergestelltes Serum z. B., welches einen Zusatz von 0,5 % Phenol erhalten hatte, war im Verlauf von drei Monaten fast ganz unwirksam geworden. Wir sind also noch weit entfernt von einer sicheren Entscheidung der Frage nach dem praktischen Werth des Antistreptococcen-Serums. Auch Petruschky<sup>1)</sup> konnte mit Serum, welches er aus Lyon und dem Pasteur'schen Institut bekommen hatte, keine Schutzwirkung gegen die Infection mit Streptococcen erhalten, die von ihm und Marmorek gezüchtet worden waren.

*Antisymphilis-Serum*, von der Firma Burroughs, Wellcome u. Co. in London in der Handel gebracht, wird nach den Vorschriften von Richet und Héricourt gewonnen und in Dosen à 2 cc am besten in die Gultäen (Gefässmuskeln) nach Art der Quecksilber-Injectionen eingespritzt. Früher glaubte man weil die Thiere immun gegen syphilitische Infection sind, einfach mit Thierblutserum Heilerfolge beim Menschen zu erzielen, was jedoch als wenig zutreffend sich erwies. Zu besseren Resultaten gelangten Pellizzari und Bonaduce, wenn sie das Blutserum von erblich mit Syphilis belasteten Neugeborenen oder von secundär oder tertiär Syphilitischen subcutan einführten. Bequemer gestalteten die beiden eingangs erwähnten Aerzte die Methode, indem sie Thieren das Blut von secundären oder tertiären Syphilitikern injicirten und dann das Blutserum von derartig behandelten Thieren auf syphilitisch erkrankte Personen übertrugen; neben den günstigen Heilerfolgen trat auch eine Besserung des Ernährungszustandes ein<sup>2)</sup>.

Zur Gewinnung eines *antituberkulösen Heilserums* verfährt Maragliano<sup>3)</sup> in folgender Weise: Zunächst stellt er aus vollvirulenten Culturen des Tuberkelbacillus zwei Stoffe dar. Der eine, durch tagelanges Erhitzen gewonnen, enthält die toxischen Materialien des Pilzes, welche einer Temperatur von 100° widerstehen, d. h. die Bacterioproteine oder Tuberkuline des Bacillen-

1) Zeitschr. f. Hyg. u. Infektkrh. Bd. XXII, 485.

2) d. Pharm. Centralh. 1896.

3) Berl. klin. Wchschr. 1896; d. Pharm. Centralh. 1896, 808.

körpers; er wirkt gleich dem Koch'schen Tuberkulin, bei tuberkulösen Meerschweinchen temperaturerhöhend. Der andere, durch Filtrirung der Cultur und folgende Einengung erzeugt, besteht aus den von dem Mikroorganismus secernirten Substanzen, den Toxalbuminen; er vermag die Temperatur unter Schweissausbruch herabzusetzen. Als toxische Einheit für beide Substrate gilt die Menge, welche fähig ist, dasselbe Gewicht von gesundem Meerschweinchen zu tödten. Es werden nun drei Theile des ersteren mit einem Theile des letzteren Stoffes gemischt und hiermit in steigenden Dosen, von 2 mg pro Kilo beginnend, die Versuchsthiere, Hunde, Esel oder Pferde, geimpft. Nachdem eine solche Behandlung 6 Monate fortgesetzt ist, wird in der üblichen Weise das Serum entnommen und zubereitet. In diesem Serum befinden sich specifisch antitoxische Substanzen, welche, wie die Experimente beweisen, die Kraft haben, in Thieren und Menschen die toxischen Wirkungen des Tuberkelbacillus aufzuheben und auch in dem Reagirglase denselben vernichten. Als Einheit für die antitoxische Kraft des Serums setzt Maragliano die Quantität Antitoxin, welche eine gleich grosse Quantität gesundes Meerschweinchen vor der kleinsten tödtlichen Menge des Tuberkeltoxins zu schützen vermag. Nach diesem Maassstabe bestimmt, enthält das von ihm gewonnene Serum 1000 antitoxische Einheiten, eine Zahl, welche in neueren Versuchen noch überschritten wird.

*Ueber die Serotherapie bei Tuberkulose.* V. Babes und G. Proca<sup>1)</sup> haben die Versuche der Serotherapie zur Heilung der Tuberkulose, welche durch Marigliano etwas in Misscredit gekommen waren, wieder aufgenommen. Aus ihren Untersuchungen geht deutlich hervor, dass zwischen den Tuberkelbacillen und dem Serum mit Tuberkulin behandelter Thiere gewisse antagonistische Beziehungen vorhanden sind, welche sich zu Gunsten einer Serotherapie ausbauen lassen. Das genannte Serum verhindert die Bildung lokaler Ulcerationen, welche todte Tuberkelbacillen erzeugen, resp. bringt diese Ulcerationen zur Heilung. Unter gewissen Bedingungen können sogar Tuberkulininjectionen die Tuberkulose zur Heilung bringen, wenn man früh genug mit der Behandlung anfängt. Sichere Heilungen indessen erzielt man mit dem Serum in frühen Stadien der Infektion. Die hierzu nöthigen Dosen sind relativ gross. Lässt man antituberkuloses Serum längere Zeit mit einem der Entwicklung der Tuberkelbacillen günstigen Medium in Berührung, so wird dieses zur Kultur der Bacillen ungeeignet. Tuberkelbacillen, welche 14—20 Tage im Reagensglase mit dem Serum in Berührung waren, verlieren ihre Virulenz. Jedenfalls ermuthigen diese Befunde zu weiteren Arbeiten über den Gegenstand.

---

1) Compt. rend. CXXII, 1896, No. 1.

## IV. Galenische Präparate.

### Allgemeines.

Ueber *Galenische Präparate in concentrirter Form*; von Cz<sup>1)</sup>.

Ueber die *Werthbestimmung pharmaceutischer Präparate und Drogen* machte M. Kremel<sup>2)</sup> einige werthvolle Angaben. Zunächst schlägt er vor, bei einzelnen narkotischen oder stärker wirkenden Präparaten, namentlich bei Fluidextracten und Tincturen, soweit nicht eine Fixirung des Alkaloidgehalts am Platze ist, doch wenigstens Grenzzahlen für das specifische Gewicht und den Trockenrückstand anzugeben. Um zur Aufstellung solcher Grenzzahlen anzuregen, veröffentlicht Verfasser grössere Reihen von ihm gefundener Werthe, welche sich auf spec. Gewicht, Trockenrückstand, Asche und Alkaloidgehalt beziehen. Bei Extr. Quebracho liq. Ph. A. VII variirte der Trockenrückstand zwischen 2,51 und 6,87 %. Die Ursache der Differenz liegt wahrscheinlich in der Qualität der Rinde. Verfasser hält es daher für richtiger, anstatt aus einem Theil Rinde einen Theil Extract von wechselnder Zusammensetzung herstellen zu lassen, einfach zu bestimmen, aus einem Theil Rinde soviel Extract herzustellen, dass dessen Trockenrückstand 4,5 % beträgt. Aehnliches hat bereits Linde für Fluidextracte vorgeschlagen. Bei 14 selbst dargestellten Präparaten von Opiumextract schwankte der Morphingehalt zwischen 16,6 und 25,50 %, was in der Therapie doch sicher ins Gewicht fällt. Man sollte daher für den Morphingehalt enge Grenzen ziehen. Des weiteren untersuchte Kremel die einzelnen Vegetationsorgane eines Exemplares von Belladonna auf ihren Alkaloidgehalt. Er fand in der frischen Wurzel 1,75 %, in Stengel 0,616 %, in den Blättern 0,70 %, in den unreifen Früchten 0,60 % Alkaloide. Beim Trocknen erfährt der Alkaloidgehalt grosse Veränderungen; obige Wurzel zeigte nach dem Trocknen bei 100° (Wassergehalt = 84°) nur noch 0,95 %, nach einem Jahre 0,70 % Alkaloid. Das Zurückgehen des Alkaloidgehalts hat indessen seine Grenzen; eine 8 Jahre wie eine 10 Jahre aufbewahrte Wurzel besaßen

1) Pharm. Ztg. 1896, 107.

2) Ztschr. allg. österr. Apoth. Ver. L. 1896, No. 26.



jede 0,60 % Alkaloid. Der Gehalt der getrockneten Frühlingswurzel betrug 0,880 %, derjenige der Herbstwurzel 0,225 %. Die Frühlingswurzel gab 26,6 % Extract mit 3,32 % Alkaloid, die Herbstwurzel gab 16,6 % Extract mit 1,30 % Alkaloid. Alle diese Daten zeigen, wie wichtig die Werthfestsetzung der Drogen und der daraus hergestellten Präparate ist, und muntert zu weiteren Arbeiten behufs Erlangung eines reichen Zahlenmaterials auf.

Die Möglichkeit der *Conservirung galenischer Präparate durch Formaldehyd* studirte C. J. Bird <sup>1)</sup>.

*Spiritumenge zur Darstellung von 1 kg der gebräuchlichsten pharmaceutischen Präparate* von J. Ronde <sup>2)</sup>.

1 kg	Gramm Spir. von 85,1—86,7 Gew.-Prc. Spec. Gew. 0,880 bis 0,884	Gramm Spir. von 92,5—93,4 Gew.-Prc. Spec. Gew. 0,812 bis 0,815	Gramm Spir. vom 93,5—94,4 Gew.-Prc. Spec. Gew. 0,809 bis 0,811
Acetum aromaticum . . . .	150	139	138
„ Sabadillae . . . .	115	109	108
„ Scillae . . . .	115	109	108
Aether aceticus . . . .	752	700	698
Aqua Amygd. amar. . . .	250	233	232
„ aromatica . . . .	350	325	324
„ Cinnamomi . . . .	100	93	93
„ dentifr. Bototi . . . .	1000	931	928
Collodium . . . .	120	112	111
Ferrum sulfuricum . . . .	500	466	464
Linim. sap. ammon. . . .	180	168	167
„ „ camphor . . . .	840	782	779
Liqu. ammonii anis. . . .	800	745	742
„ Ferri albumin. . . .	150	139	138
„ Kalii arsenic. . . .	100	93	93
Mel rosatum . . . .	350	325	324
Mixt. oleosa balsam. . . .	960	894	891
„ sulfurica acida . . . .	750	698	696
Oleum Hyoscyami . . . .	85	79	79
Sapo kalinus . . . .	50	47	46
„ medicatus . . . .	120	112	111
Sirup. Ipecacuanh. . . .	50	47	46
„ Liquiritiae . . . .	100	93	93
„ Menthae . . . .	50	47	46
„ Papaveris . . . .	70	65	65
„ Senegae . . . .	50	47	46
„ Sennae . . . .	250	233	232
Spir. (Ph. G. III) . . . .	1000	931	928
„ aethereus . . . .	750	698	696
„ Aether. nitros. . . .	1250	1164	1160
„ „ chlor. . . .	1000	931	928
„ Angelic. cps. . . .	750	698	696
„ Calami dest. . . .	750	698	696

1) Pharm. Conference in Liverpool; d. Pharm. Ztg. 1896, 596.

2) Pharm. Ztg. 1896, 646.

1 kg	Gramm Spir. von 85,1—86,7 Gew.-Prc. Spec. Gew. 0,850 bis 0,834		Gramm Spir. von 92,5—93,4 Gew.-Prc. Spec. Gew. 0,812 bis 0,815		Gramm Spir. von 93,5—94,4 Gew.-Prc. Spec. Gew. 0,809 bis 0,811	
*Spir. Calami (F. Mag. Ber.)	700		652		650	
„ camphoratus . . . . .	700		652		650	
„ Cochleariae . . . . .	750		698		696	
* „ coloniensis . . . . .	900		838		835	
* „ dilutus . . . . .	700		652		650	
* „ Formicarum . . . . .	700		652		650	
* „ Juniperi . . . . .	750		698		696	
„ Lavandulae . . . . .	750		698		696	
* „ Melissae u. cps. . . . .	750		698		696	
* „ Menthae pip. . . . .	900		836		835	
„ Russicus . . . . .	900		838		835	
„ saponatus . . . . .	500—550		466—512		464—510	
„ Sinapis . . . . .	980		912		909	
* „ vini gallici (F. Mag. Ber.)	500		466		464	
*Tinct. Absynthii . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Aconiti . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Aloës . . . . .	1100	1000	1024	931	1021	928
* „ „ cps. . . . .	750	700	698	652	696	650
* „ amara . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Arnicae . . . . .	800	700	745	652	742	650
* „ aromatica . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Asae foetidae . . . . .	1100	1000	1024	931	1021	928
* „ Aurantii . . . . .	800	700	745	652	742	650
* „ „ Fruct. imm. . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Benzoës . . . . .	1100	1000	1024	931	1021	928
* „ Calami . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Cantharid. . . . .	1150	1000	1070	931	1067	928
* „ Capsici . . . . .	1100	1000	1024	931	1021	928
„ carminativa . . . . .	600	500	559	466	557	464
„ Catechu . . . . .	800	700	745	652	742	650
* „ Chinae u. cps. . . . .	800	700	745	652	742	650
* „ Cinnamomi . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Colchici . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Colocynt. . . . .	1150	1000	1070	931	1067	928
„ Eucalypti . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Ferri acetic. aeth. . . . .	100	—	98	—	98	—
„ F. chlor. aeth. . . . .	700	—	652	—	650	—
„ Foeniculi . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Gallarum . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Gelsemin. . . . .	800	700	745	652	742	650
* „ Gentianae . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Jodi . . . . .	909	1000	846	931	844	928
„ Lobeliae . . . . .	800	700	745	652	742	650
* „ Menthae pip. . . . .	600	700	745	652	742	650
„ Myrrhae . . . . .	1100	1000	1024	931	1021	928
„ Opii benz. . . . .	700	—	652	—	650	—
„ „ croc. . . . .	400	350	373	326	371	325
„ „ spl. . . . .	400	350	373	326	371	325
„ Pimpinellae . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Quebracho . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Ratanhiae . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Rhei aquos. . . . .	90	—	84	—	83	—

1 kg	Gramm		Gramm		Gramm	
	Spir. von		Spir. von		Spir. von	
	85,1—86,7		92,5—93,4		93,5—94,4	
	Gew.-Proc.		Gew.-Proc.		Gew.-Proc.	
	Spec. Gew.		Spec. Gew.		Spec. Gew.	
	0,830 bis 0,834		0,812 bis 0,815		0,809 bis 0,811	
Tinct. Scillae . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Strophanthi . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Strychni . . . . .	800	700	745	652	742	650
„ Valerianae . . . . .	800	700	745	652	742	650
* „ „ aeth. . . . .	864	750	808	698	800	698
* „ Vanillae . . . . .	800	700	745	652	742	650
* „ Zingiberis . . . . .	800	700	745	652	742	650

\* Nur mit versteuertem Spiritus darzustellen.

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten das Gewicht des Spiritus in Gramm, welches nöthig ist, um 1 kg der zum Ausziehen dienenden Flüssigkeiten herzustellen.

1 kg 94 Gew.-Proc. Spiritus = 1,234 l = 1,078 kg

Spir. Ph. Germ. III = 1,530 kg Spir. dil.

1 kg 93 Gew.-Proc. Spiritus = 1,229 l = 1,075 kg

Spir. Ph. Germ. III = 1,526 kg Spir. dil.

1 kg Spir. Ph. G. III enthält 0,928 kg 94 G.-P. Spir.

1 „ „ „ „ „ III „ 0,931 „ 93 „ „

1 „ „ „ „ „ dilut. „ 0,650 „ 94 „ „

1 „ „ „ „ „ „ 0,652 „ 93 „ „

1 kg Sp. Ph.-G. III wird m. 4,7 g Wasser  $\frac{1}{1000}$  schwerer

1 „ „ „ dilut. „ 7,5 „ „  $\frac{2}{1000}$

z. B. 6 kg Spir. vom spec. Gew. 0,827 werden mit  $6 \times \frac{1}{1000} \times 4,7 = 141$  g Wasser gemischt des spec. Gewicht 0,832 besitzen.

### Aquae.

**Gewinnung ammoniakfreien Wassers.** Die völlige Entfernung von Spuren von Ammoniak aus Wasser, die insbesondere bei der Verwendung des letzteren zur Nessler'schen Ammoniakprobe nöthig ist, wird meist durch fractionirte Destillation oder anhaltendes Kochen unter Zusatz von Soda bewirkt. Ein in wenigen Minuten ausführbares Verfahren zur Entfernung des Ammoniaks aus grösseren Wassermengen beschreibt J. Barnes<sup>1)</sup>. Derselbe ersetzt die vorhandenen Ammonverbindungen mittels Natriumhypobromit und entfernt unzersetzte Spuren des letzteren durch Zusatz von Jodkalium. Man verfährt wie folgt: 1 oder 2 Liter destillirtes Wasser werden in eine Stöpselflasche gebracht und ein wenig Bromdampf dazu fliessen gelassen. Nach dem Umschütteln muss eben bemerkbare Färbung eingetreten sein und ein Tropfen des Wassers muss Jodkaliumstärkepapier bläuen. Man fügt nun 1 Tropfen starke Natronlauge zu, schüttelt um und lässt 10 Minuten stehen. Dann werden 1 oder 2 Tropfen Jodkaliumlösung zugesetzt, worauf das Wasser ammonfrei und zur Nessler'schen Prüfung geeignet gefunden werden wird.

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 254; d. Pharm. Centralh. 1896, 396.

*Apparat zum Destilliren und Sterilisiren von Wasser.* Die Kesselschmiede von Joseph Nagel<sup>1)</sup> in Chemnitz fertigt unter Patentschutz einen Apparat, mit welchem man destillirtes und gleichzeitig durch Kochen sterilisirtes Wasser unausgesetzt erzeugen kann. Der Apparat wird in 12 Grössen für Leistungen von 6 bis 100 L. destillirten und 36 bis 600 L. sterilisirten Wassers in der Stunde bei einem Maximalkohlenverbrauch von 2,5 bis 40 kg angefertigt, kann aber auch für Dampfheizung eingerichtet werden.

*Aqua Amygdalarum amar.* Vulpius<sup>2)</sup> hat sich bemüht, zu erörtern, wie rasch die Verminderung des Blausäuregehaltes vor sich geht und ob die Verwendung dunkler Gläser zur Aufbewahrung und Abgabe von Aqua Amygdalarum angezeigt erscheint. Er füllte zu diesem Zweck einige farblose Gläser mit einem 1,1 ‰ Blausäure enthaltenden Präparate, dichtete die Korke mit Paraffin und bewahrte die völlig bis in den Hals gefüllten Flaschen theils unter völligem Luftabschluss, theils bei vollem Tageslicht lange Zeit auf. Nach beinahe 2½ Jahren wurde dann der Inhalt der einzelnen Flaschen geprüft und es ergab sich dabei, dass das vor Licht geschützte Wasser sich äusserlich bis auf einen geringen flockigen Niederschlag unverändert erwies. Der Gehalt an Blausäure betrug noch immer 1,1 ‰. Aber auch in den der Einwirkung des Lichtes ausgesetzten Gläsern, deren Inhalt allerdings trübe erschien und einen gelben Bodensatz zeigte, war der Blausäuregehalt durchaus nicht in dem Maasse zurückgegangen, wie man wohl hätte annehmen können. Derselbe betrug 0,918 ‰, was einem Verluste von nur 0,182 ‰ in 31 Monaten entspricht. Es ergibt sich hieraus, dass der Einfluss des Lichtes auf das Bittermandelwasser nur ein sehr geringer ist. Weit aus schädlicher dagegen wirkt reichlicher Luftzutritt, wohl ebenso sehr in Folge der einfachen Verdunstung, als auch wegen der chemischen Einwirkung der atmosphärischen Luft. Wurde z. B. ein Glas zu einem Achtel mit Bittermandelwasser angefüllt, dann verschlossen und der Stöpsel täglich mehrmals einige Minuten lang gelüftet, so ging der Titer schon während eines Monats um 1/10 zurück, mochte das Tageslicht Zutritt gehabt haben oder nicht. Nach diesen Ergebnissen, welche vielfach im Widerspruch mit den bisherigen Annahmen stehen, müsste also bei der Aufbewahrung des Bittermandelwassers das Hauptgewicht auf thunlichste Vermeidung langen Stehenbleibens in nicht ganz gefüllten Flaschen gelegt werden, womit allerdings nicht gesagt sein soll, dass eine Erhöhung des chemischen Lufteinflusses auf einzelne Bestandtheile des Präparates durch die Einwirkung des Lichtes ausgeschlossen erschiene.

Ueber die verschiedenen *Darstellungsmethoden des Bittermandelwassers* hat J. J. Latsche<sup>3)</sup> seine Erfahrungen veröffent-

1) Pharm. Centralh. 1896, 50.

2) d. Pharm Ztg. 1896, 650.

3) d. D. Chem.-Ztg 1896.

licht. Die Pharmakopöen und Lehrbücher schreiben, wie bekannt, bei der Darstellung des Bittermandelwassers eine sehr verschieden lange Maceration der Mandeln vor der Destillation vor. Auch ist die Menge des anzuwendenden Wassers in den meisten Vorschriften zu gering, das beste Verhältniss ist 7 Th. Mandeln und 30—35 Th. Wasser. (Das D.-A.-B. lässt bekanntlich 12 Th. Mandeln mit 20 Th. Wasser ansetzen und 9 Th. davon abdestilliren.) Den Vorschlag Pettenkofer's, 11 Th. Mandeln in kochendes Wasser einzutragen und nach dem Erkalten noch 1 Th. zuzusetzen, um dadurch dem leichten Ueberschäumen bei der Destillation vorzubeugen, verwirft Verf., weil sich bei dieser Operation stets ein Theil der Blausäure verflüchtigt und die Ausbeute geringer wird. Bei unter gleichen Bedingungen ausgeführten Destillationen wurde festgestellt, dass die Ausbeute an Blausäure stets grösser ist ohne vorhergegangene 12- bis 24stündige Maceration, besonders in der wärmeren Jahreszeit, wie dies auch B. Hirsch in der Realencyclopädie der Pharmacie angegeben hat. Statt 0,1728 % wurden nach der Maceration nur 0,136 % erhalten, woraus ersichtlich ist, dass die Zerlegung des Amygdalins durch das Emulsin eine momentane ist. Ferner haben die Zellen der Mandeln bei vorhergehender Maceration Zeit, aufzuquellen und halten dadurch einen Theil der Blausäure mechanisch zurück.

Die Angaben von Vulpus über die *Aufbewahrung von Bittermandelwasser* haben sehr bald eine Bestätigung durch Harasse<sup>1)</sup> gefunden, welcher ebenfalls feststellte, dass weniger der Einfluss des Lichtes als vielmehr der der atmosphärischen Luft das Zurückgehen des Blausäuregehaltes bewirkte. Harasse, der seine Versuche mit Aqua Lauro-cerasi anstellte, machte gleichzeitig darauf aufmerksam, dass der Apotheker doch nur immer während einer bestimmten Zeit im Jahre Kirschlorbeerwasser darstellen kann und dass die geringe Haltbarkeit desselben nun genügend bewiesen sei. Er schlug deshalb an Stelle des Kirschlorbeerwassers eine titrirte Blausäurelösung zur Aufnahme in das Arzneibuch vor, während, wie bekannt, schon vor neun Jahren O. Linde an Stelle von Bittermandelwasser eine Lösung von Blausäure, Bittermandelöl und Benzaldehydcyanhydrin in Wasser und Weingeist empfohlen hat. Vielleicht wird man in Anbetracht der leichten Zersetzlichkeit des wichtigen Präparates doch diesen Vorschlägen einmal näher treten müssen.

*Künstliches Schwefelwasser* nachfolgender Zusammensetzung wurde in der Rev. internat. de Thérapeut. als Ersatz für das wenig haltbare natürliche Schwefelwasser empfohlen: Krystallisiertes Schwefelnatrium 10 Th., Glycerin 40 Th. und Wasser 150 Th. Auf ein bis zwei Liter ausgekochtes Wasser giebt man von dieser Lösung beim Gebrauche einen Kaffeelöffel voll<sup>2)</sup>.

1) Rép. de Pharm. 1896, 434; d. Pharm. Ztg. 1896, No. 90.

2) Pharm. Centralh. 1896, 871.

Bacilli. Bougies. Stili.

Eine *Stäbchenpresse für Wundstäbchen* wird von der Firma Wiese u. Co. in Stettin in den Handel gebracht (D. G. M. No. 47070). Dieselbe hat die Form einer Spritze und ist in den Haupttheilen aus Buxbaumholz gearbeitet. Die Röhre, welche sich an dem hinteren Theile trichterförmig erweitert, besteht aus drei Theilen, dem Kanal, einem abschliessenden Vorderstücke und der Spitze, die beiden letzteren zum Abschrauben eingerichtet. Der kräftig gearbeitete Stempel ist in der Handhabe kugelförmig und auf diese Weise bequem zu benutzen. Dadurch, dass die Spitzen abgeschraubt und gewechselt werden können, ist es möglich, Stäbchen in verschiedener Stärke herzustellen. Die Reinigung ist eine sehr einfache. Man hat nur nöthig, das achteckige Vorderstück abzuschrauben, um leicht die einzelnen Theile säubern zu können. Bei Benutzung wird die verordnete Substanz, z. B. Jodoform, Resorcin, Aristol u. s. w. mit Ol. Cacao und einigen Tropfen Ol. Ricini im Mörser gut gemischt, in die Presse eingefüllt und mit gelindem Druck sodann die Masse herausgepresst, wodurch sich Stäbchen in jeder beliebigen Länge formen <sup>1)</sup>.

*Stäbchen-Giessapparat* nach J. Moutier <sup>2)</sup>. Derselbe besteht aus einem Wasserbad, in welches ein grösseres Hohlgefäss mit einem bis zur Hälfte reichenden Einsatzgefäss gesetzt wird. Das Einsatzgefäss hat einen durchlöcherten Boden, der sich mittels eines Griffes leicht herausheben lässt. Die Löcher sind mit kleinen Trichtern und diese wieder mit Glasröhren versehen. Zur Darstellung der Stäbchen erwärmt man vorerst das Wasserbad ungefähr auf den Schmelzpunkt der anzuwendenden Masse und giesst diese dann in den vorher gleichmässig erwärmten Einsatzapparat, wobei die Glasröhren sich vollständig füllen, ohne dass die Masse vorzeitig erstarrt. Gleich nach der Füllung bringt man das Einsatzgefäss in kaltes Wasser und bewirkt auf diese Weise ein gleichmässiges und schnelles Erstarren der Stäbchen, welche sich leicht aus den Röhren entfernen lassen.

*Alumnol-Stäbchen* werden nach J. Müller wie folgt bereitet: Alumnol 0,25, Amylum Oryz. 2,00, Saccharum 3,00, Unguent. Glycerini 0,50, Mucilago Gummi arab. gtt. III, Aqua destillata gtt. VIII. M. ut fiant lege artis bacill. No. X. <sup>3)</sup>.

*Cacao-Bougies.* Es kommt bekanntlich nicht selten vor, dass die Aerzte Bougies mit Ol. Cacao verordnen, ohne die Menge des letzteren anzugeben. Für solche Fälle dürfte folgende Zusammenstellung von Nutzen sein: Für ein Bougie von 10 cm Länge und 2 mm Durchmesser sind erforderlich 0,3 g Ol. Cacao, bei 3 mm Durchmesser 0,7 g, bei 4 mm 1,25 g, bei 5 mm 2 g, bei 6 mm 2,90 g, bei 7 mm 4 g, bei 8 mm 4,75 g. Sollen die Bougies kürzer sein, so fällt selbstverständlich die entsprechende Menge

1) Pharm. Ztg. 1896, 176.  
Ztg. 1896, 412 (Abbildg.).

2) Rép. de Pharm. 1896, 5; d. Pharm.  
8) Pharm. Centralh. 1896, 582.

des Oeles fort. Bei einer Länge von 5 cm braucht man demnach nur die Hälfte des angegebenen Gewichtes<sup>1)</sup>.

Die *Darstellung von Jodoformstäbchen* geschieht sehr bequem auf folgende Weise: Man schmilzt Ol. Cacao, rührt das Jodoform in Form feinen Pulvers darunter und saugt die flüssige Mischung in Glasröhren von der erforderlichen Weite ein. Letztere legt man dann sofort in kaltes Wasser. Durch die schnelle Abkühlung ziehen sich die Stäbchen zusammen und können aus der Röhre leicht entfernt werden<sup>2)</sup>.

Einen *Apparat zur Darstellung von Jodoformstäbchen* hat G. Doerr<sup>3)</sup> construiert. Derselbe ist ganz einfach und besteht aus einem Metallcylinder mit auswechselbaren unteren Oeffnungen von 1—8 mm Durchmesser und einem darein passenden Kolben mit Schraubenstange. In den Cylinder bringt man die mit Cacao-butter und Jodoform nach Art der Suppositorien angestossene Masse und dreht durch die Schraube den Kolben in den Cylinder, man erhält so die Stifte in beliebiger Länge und Dicke von viel gleichmässigerer Beschaffenheit, da beim Giessen resp. Aufsaugen in Glasröhren, wie in obigem Referat beschrieben, das Jodoform sich stets nach einer Seite absetzt, selbst noch in horizontaler Lage der Röhren. Beim Gebrauch legt man den Apparat waagrecht auf den Receptirtisch, dreht mit der einen Hand den Kolben in den Cylinder, während man mit der anderen denselben festhält, und kann so in 5 Minuten Jodoformstifte in beliebiger Dicke und Zusammensetzung anfertigen.

#### Capsulae.

Die *Füllung von Gelatine kapseln*, welche nicht oft verlangt werden oder deren Vorräthighalten wegen der Unzuverlässigkeit verschiedener Handelsproducte nicht räthlich erscheint, geschieht nach „Spatula“ am einfachsten dadurch, dass man die unteren Hälften der bekannten Capsul. opercul. der Reihe nach in ein mit entsprechend weiten Löchern versehenes Brett einsetzt, mittels eines Tropfgläschens den Inhalt einfüllt, den oberen Rand der Kapseln mit einer Gelatinelösung bestreicht und nun unter Drehen die oberen Hälften aufsetzt. Als Flüssigkeit zum Dichten der Kapseln wurde folgende Lösung empfohlen: Gelatine 10 g, Gummi Arab. 50 g, Borsäure 1 g und Wasser q. s. ad 100 cc<sup>4)</sup>.

*Kapselfüllvorrichtung*. Dieselbe besteht aus einem mit einer Brücke und einem Stopftrichter versehenen Holzrahmen, in welchem der die offenen, aufrechtstehenden Kapseln tragende Behälter bewegt werden kann, so dass leicht eine Kapsel nach der anderen zu füllen ist, ohne dass man den Trichter oder die Kapseln selbst in die Hand zu nehmen braucht (Chem. and Drugg.)<sup>5)</sup>.

1) Oesterr. Zeitschr. f. Pharm. 1896, 1; d. Pharm. Ztg. 1896, 72.

2) Südd. Ap.-Ztg.; d. Pharm. Ztg. 1896, 309.

3) Südd. Apoth.-Ztg. 1896, No. 86; d. Pharm. Ztg. 1896, 319.

4) Pharm. Ztg. 1896, 452.

5) Pharm. Ztg. 1896, 412 (Abbildg.)

Zur *Bestimmung des Kreosotgehalts in Kreosotkapseln* hat Sapin<sup>1)</sup> folgende Methode empfohlen: Man macerirt 50 Kapseln einige Stunden lang mit so viel kaltem Wasser, dass sie grade bedeckt sind und erhitzt dann vorsichtig, bis die Gelatine gelöst ist. Nach dem Erkalten zeigt sich eine gelatinöse untere und eine ölige obere Schicht. Letztere wird durch 25 cc Aether gelöst. Darauf verflüssigt man durch vorsichtiges Erwärmen die Gelatinemasse nochmals und lässt wieder erkalten. Es scheiden sich dabei die letzten Antheile der Kreosotlösung auf der Oberfläche ab, die durch eine zweite Portion Aether aufgenommen werden. Durch Vereinigen der beiden ätherischen Lösungen, Abdampfen und Wägung des Rückstandes erhält man das Gewicht des in den Kapseln vorhanden gewesenen Kreosotes und des Oeles. Um beides zu trennen, schüttelt man den Rückstand zweimal mit 10 cc Alkohol (94 %) aus, welcher das Kreosot löst, während das Oel ungelöst zurückbleibt. Nach dem Abgiessen des Alkohols wird das Oel erhitzt, bis die letzten Spuren des Alkohols entwichen sind, und gewogen. Aus der Differenz berechnet man die Menge des vorhanden gewesenen Kreosots. — Diese Methode eignet sich zur Analyse von Kreosotlösungen in Leberthran, Mandelöl, Arachisöl und Olivenöl. Die für Kreosot gefundenen Zahlen können allerdings in Folge der geringen Löslichkeit mancher Oele in dem Kreosotalkohol unter Umständen etwas zu hoch ausfallen, doch wird es sich stets nur um unwesentliche Differenzen handeln.

Die Untersuchung von *Guajakolkapseln*, in denen das Guajakol mit Mandelöl gemischt vorhanden war, welche Beimischung die directe Extraction mit Aether nicht gestattet, bewirkten H. Beckurts u. G. Notbohm<sup>2)</sup> in nachstehender Weise: 20 Kapseln wurden mit 30 g Seesand verrieben, die Mischung wurde sodann in einem Soxhlet'schen Extractionsapparate mit Aether erschöpft, und die ätherische Lösung mit 10 %iger Natronlauge geschüttelt, das gebildete Guajakolnatrium von dem Mandelöl enthaltenden Aether getrennt, noch einige Male mit Aether gewaschen und dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, worauf das abgeschiedene Guajakol mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden in einem gewogenen Erlenmeyer'schen Kölbchen gesammelt, der Aether verdunstet, und der Rückstand 24 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die auf solche Weise gefundene Guajakolmenge stimmte mit dem Sollgewichte in den meisten Fällen verhältnissmässig gut überein.

Bessere Resultate wurden bei der Untersuchung von *Kreosotkapseln* erzielt. Die dabei angewendete Methode war dieselbe, wie sie oben bei den Guajakolkapseln beschrieben wurde. Der gefundene Kreosotgehalt entsprach meist annähernd der vorschrifts-

1) Rép. de Pharm. 1896, 1; durch Pharm. Ztg. 1896, 65.

2) Apoth. Ztg. 1896, 66.



mässigen Menge, woraus sich ergibt, dass die Darreichung von Kreosot in Kapseln zweckmässiger ist, als die in Form von Pillen. Denn dass die bei den Pillen ermittelten Differenzen weniger der etwaigen Unreellität der Fabrikanten zuzuschreiben sind, als vielmehr dem mehr oder weniger langen Lagern, der Art des Trocknens u. dergl., dürfte durch mehrfache dahingehende praktische Versuche erwiesen sein.

#### Chartae.

Wie „Der Seifenfabrikant“ mittheilt, werden die verschiedenen benannten *parfümirten Papiere*, welche zur *Zimmerparfümierung* dienen, durch Imprägniren von Salpeterpapier mit verschiedenen wohlriechenden Tincturen hergestellt und sind wie dieses beim Gebrauche zu behandeln. Man benutzt folgende alkoholische Lösungen ätherischer Oele und Harze für armenisches Papier: Alkohol 300 g, Moschus 10 g, Rosenöl 1 g, Benzoë 100 g, Myrrhe 12 g, Florentiner Veilchen (Wurzel?) 250 g, oder Alkohol 200 g, Benzoë 80 g, Tolubalsam 20 g, Storax 20 g, Santelholz 20 g, Myrrhe 10 g, Moschus 1 g; für orientalisches Papier: Nelkenöl 30 g, Zimmtöl 36 g, Bergamottöl 48 g, Lavendelöl 48 g, Benzoë-tinctur 420 g, oder Perubalsam 15 g, Nelkenöl 30 g, Bergamottöl 30 g, Essigäther 30 g, Moschustinctur 6 g, Vanilletinctur 60 g, Benzoë 160 g, Codernholzöl 30 g; für russisches Papier: Benzoë-tinctur 250 g, Moschus 10 g, Nelkenöl 5 g, Lavendelöl 5 g, Rosenöl 5 g, Geraniumöl 10 g, Veichenöl 5 g; für englisches Papier: Benzoë 150 g, Santelholz 100 g, Weihrauch 100 g, Raygras 10 g, Vetyver 50 g, Alkohol 1 Liter; für Fumigatingpapier (Ruban de Bruges, Ribbon of Bruges): Benzoë 200 g, Tolubalsam 200 g, Toncaextract 200 g, Vetyverextract 200 g, Alkohol 500 g. Mit dieser Tinctur werden Alaunpapierstreifen (Papier in 10%iger Alaunlösung getaucht und getrocknet) getränkt — also nicht Salpeterpapier — und beim Gebrauche über eine Flamme gehalten oder auf heisse Ofenplatten gelegt. Dieses Räucherpapier kann eventuell mehrmals benutzt werden. Die vorstehenden Mischungen sind allerdings zum Theil recht kostbar, und dürfte die Menge des Alkohols kaum zur völligen Erschöpfung der Harze etc. genügen<sup>1)</sup>.

#### Collodium.

Eine *neue Bereitungsweise des Collodiums* ist Schlumberger patentirt worden. Sie besteht darin, die Schiessbaumwolle (Tetranitrocellulose) in Aethyl- oder Methylalkohol zu lösen, dem eine geringe Quantität eines der folgenden Stoffe zugesetzt ist. 1. Lävulose, Essig-, Oxal-, Citronen-, Weinstein-, Milch-, Chlorwasserstoffsäure oder deren in Alkohol lösliche Alkali- oder Erdalkali- oder Zinksalze. 2. Aldehyde der Essig- und Benzoë-säure oder ihre Acetale. 3. Aether der Mono- oder mehrwerthigen

1) d. Pharm. Centralh. 1896, 681.

Alkohole mit den oben angeführten Säuren. 4. Pikrin- und Salicylsäure, Phenol und Paraamidophenol. 5. Nitrobenzin, Meta-Dinitrobenzin, Nitronaphthalin, Trinitrotoluin. 6. Chinolin, Pyridin. 7. Harnstoff oder 8. Glycokoll<sup>1)</sup>.

#### Decocta. Infusa.

Die Verwendung *concentrirter Decocta und Infusa* unterzog Fried<sup>2)</sup> einer Besprechung auf Grund von Erfahrungen, die er in seiner Praxis gemacht hat. Danach ist es durchaus nicht gleichgültig, ob der Apotheker z. B. ein Infus. Digitalis lege artis oder lediglich durch Verdünnen bereitet, denn der in vorschriftsmässiger Weise hergestellte Aufguss wirkt viel sicherer und vor Allem viel stärker als das durch Verdünnen hergestellte Infusum. Verfasser verwirft demzufolge das Vorräthighalten concentrirter Infusa und besonders solcher aus starkwirkenden Arzneimitteln.

#### Emplastra.

*Die Darstellung amerikanischer Kautschukpflaster.* Man verwendet zu denselben nach Medberry<sup>3)</sup> das sogenannte Paragummi, welches von Para in Brasilien in grossen Klumpen zum Preise von ungefähr 7 Mk. pro 1 kg ausgeführt wird. Dasselbe muss zuerst einem mechanischen Reinigungsprocess unterworfen werden. Man taucht die einzelnen, wenn nöthig zerkleinerten Stücke des Gummis in kochendes Wasser und lässt sie dann durch Walzen gehen, welche eine höckerige Oberfläche haben und das Gummi gewissermaassen zermahlen, während stets reines Wasser zu- und abfließt, wodurch die fremden Beimengungen weggeschwemmt werden. Das so gereinigte Material wird dann auf Leinentüchern 7—10 Tage lang in besonderen Trockenstuben getrocknet und kann dann weiter verarbeitet werden. Die nächste Operation besteht in der Mischung von Pech, Harz, Wachs und anderen der Masse zuzusetzenden Bestandtheilen. Man schmilzt dieselben auf dem Dampfbade zusammen und seiht durch Leinwand durch, fügt dann die etwa vorgeschriebenen medikamentösen Substanzen hinzu und schliesslich das gereinigte, zerkleinerte Paragummi, worauf das Ganze wiederholt durch heisse Stahlwalzen getrieben und auf solche Weise innig gemischt wird. Während des letzten Processes fügt man der Mischung gepulverte Iriswurzel zu, um die faserige Beschaffenheit des Gummis aufzuheben, damit die Masse späterhin beim Ausgiessen auf Leinwand sich möglichst gleichmässig vertheilt. Bei allen diesen vorbereitenden Arbeiten muss ausserordentliche Umsicht walten. Die Zähigkeit der Harzmischung, die Hitze der Mischwalzen, die Dauer des Mischprocesses und viele andere Einzelheiten sind für das Gelingen der Arbeit von grösstem Werth, so dass bei der Bereitung von Kautschukpflastern die eigentliche Vorschrift von geringerer

1) Südd. Apoth.-Ztg. d. Pharm. 1896, 678.  
1896, 309.

3) West. Drugg. d. Pharm. Ztg.

2) Med. Post. Pharm.

Bedeutung ist, als die maschinelle Einrichtung und die Uebung der einzelnen Arbeiter. Der dritte Theil der Arbeit besteht in dem Streichen des Pflasters. Der zu verarbeitende Stoff wird durch eine mit drei massiven Stahlwalzen versehene Maschine geführt, einen sogen. Kaland, wie er auch in der Papierfabrikation zur Verwendung kommt. Diese Maschine muss ganz besonders fest montirt sein, weil jedes Zittern derselben während der Benutzung die Gleichmässigkeit des zu streichenden Pflasters beeinträchtigen würde. Die Pflastermasse wird zwischen die Walzen gegossen und durch die Stellung der letzteren die Dicke des Ueberzuges bestimmt. Meist wird in einem Arbeitsgange ein Stück von etwa 200 m Länge und 50 cm Breite fertig gestrichen, welches nach dem Verlassen des Kalanders auf eine grosse Haspel aufgerollt wird. Von da bringt man es auf Cylinder, um es in einzelne Streifen zu schneiden, meist in 5, von denen jeder der Länge nach noch vier Mal getheilt wird, so dass die einzelnen Theile etwa 50 m lang sind. Diese Streifen werden dann mittels einer besonderen Maschine durchlocht und abgetheilt und die fertigen Pflaster mit Gaze belegt und verpackt.

*Yorks Kautschukpflaster* wird von der Firma Kahnmann u. Co. in Hamburg in den Handel gebracht. Dasselbe ist den bekannten amerikanischen Kautschukpflastern nachgebildet, soll aber deren hautreizende Wirkungen nicht erkennen lassen. Die dazu benutzte constant zusammengesetzte Pflastermasse ist eine Mischung von bestem Parakautschuk, sorgfältig gereinigten luftbeständigen Harzen, reinstem Wollfett und indifferenten Pulvern, sie ist völlig frei von Elemi, Terpentin, Copaivabalsam, Harzölen und ähnlichen reizenden Stoffen und ist vor Allem, selbst nach jahrelangem Lagern, einem Austrocknen und einer Einbusse an Klebkraft nicht unterworfen. Yorks Kautschukpflaster ist auf einen weichen, nicht appetirten, aber festen Cretonne gestrichen, es klebt fest und zäh an der Haut, ohne nach dem Abziehen Pflastermasse auf derselben zurückzulassen und fand bereits in verschiedenen grösseren Krankenhäusern Anwendung<sup>1)</sup>.

*Schmerzloses Blasenpflaster.* Menthol, Chloralhydrat ää 1 g. Oleum Cacao 2 g, Cetaceum 4 g, mischt man zu einer Paste und streicht dieselbe auf Leinwand oder Diachylonpflaster. Die Wirkung ist gleich der des Cantharidenpflasters<sup>2)</sup>.

#### Emulsionen.

*Saponinemulsionen.* Mit Saponin, dessen vollkommene Ungiftigkeit erwiesen ist, lassen sich nach Schazki<sup>3)</sup> Emulsionen herstellen, welche den natürlichen Emulsionen (Milch) und den Samenemulsionen sehr ähnlich sind, und vor den bisher durch Gummi arabic. oder Eigelb u. s. w. erzielten Formen den Vorzug verdienen, dass die Wirkung der verarbeiteten Stoffe nicht be-

1) Pharm. Ztg. 1896, 310.

2) Pharm. Centralh. 1896, 769.

3) Wratsch 1896, 7; Pharm. Ztg. 1896, 212.

einträchtigt wird, was bei der zur Zeit gebräuchlichen Herstellungsweise bekanntlich nicht selten der Fall ist. Schazki hat eine Reihe von wichtigen Arzneimitteln zu Versuchen herangezogen und gibt z. B. folgende Vorschriften: Ol. Ricini 30,0, Saponini 0,15, Aq. destillatae 150,0. Ol. Jecoris 100,0, Saponini 0,2, Aq. destillatae 100,0, Ol. Menth. pip. gtts. II. Balsam. copaivae 5,0, Saponini 0,12, Aq. dest. 95,0. Kreosoti 1,25, Ol. Amygdalar. 10,0, Saponini 0,06, Aq. dest. 100,0. Jodoformii 2,0, soluti in Ol. Amygdal. 8,0, Saponini 0,18, Aq. dest. 100,0. Chloroformii 0,5, Ol. Amygdalar. 15,1, Saponini 0,12, Aq. dest. 100,0. Camphorae 0,8, soluti in Ol. Amygd. 15,0, Saponini 0,12, Aq. dest. 100,0, Santonini 1,3, Ol. Ricini 15,0, Saponini 0,12, Aq. dest. 100,0. (Wir erinnern daran, dass das im Handel befindliche Saponin kein einheitlicher Körper ist und dass es sich empfiehlt, bei etwaiger Befolgung vorstehender Vorschriften sich vorher von der Reinheit des Saponins zu überzeugen, da nur das reine Saponin ungiftig ist, während die isomere Quillajasäure und andere ähnliche Körper zu therapeutischen Zwecken nicht verwendet werden dürfen. Red. d. Pharm. Ztg.).

## Extracta.

Bemerkenswerthe Mittheilungen über die *Prüfung der Extracte* im Allgemeinen und über die chemische Natur einiger *indifferenten Bestandtheile pharmaceutischer Extracte* machte Bělohoubek<sup>1)</sup>. Besonders eingehend hat sich Bělohoubek mit dem Studium des Farbstoffes der Extracte beschäftigt. Als die Ursache des Braunwerdens erkannte er die Einwirkungen von Licht, Luft und Wärme und als färbende Substanz eine Anzahl von chemischen Individuen, welche in gelöster Form alle Theile der Pflanze durchdringen und zur Ernährung, sowie zur Bildung der Reservestoffe, wie Stärke, Zucker, Fett u. s. w. wesentlich beitragen. Stirbt eine Pflanze ab, oder werden Pflanzentheile von einer lebenden Pflanze abgetrennt oder wird der Zellinhalt der Pflanze extrahirt, so condensiren sich am Licht, an der Luft und in der Wärme beim Abdampfen unter Wasserabspaltung die Moleküle dieser labilen Kohlehydrate so weit, dass der Kohlenstoff dieser organischen Verbindungen mit seinen Eigenschaften immer mehr hervortritt. Dergestalt entstehen Verbindungen, die überreich sind an Kohlenstoff, arm hingegen an Wasserstoff und Sauerstoff, deren braune bis schwarze Farbe vom Kohlenstoff herrührt und denen der Name Huminsubstanzen, Carbohuminsäuren, Humuskörper u. s. w. beigelegt wurde, weil diese Körper thatsächlich im Humus, dann im Torf, Moor und in der Braunkohle zuerst vorgefunden wurden. Solche Huminsubstanzen bilden sich nun auch bei der Darstellung der meisten Pflanzenextracte, sind in diesen Extracten vorhanden und bedingen deren Farbe. Sie sind ohne jeden Einfluss auf die Wirksamkeit der Extracte und lassen sich aus wässerigen Lösungen derselben durch Aetzkalk ausfällen. Von grösserer Wichtigkeit,

1) Prager Rundsch. 1896, 85; d. Pharm. Ztg. 1896, 596.

wenigstens für die Alkaloidbestimmung mancher Extracte, sind die Fette, welche nicht selten in denselben angetroffen werden. Dieselben lassen sich durch Chloroform in den meisten Fällen extrahiren und sind stets in Betracht zu ziehen, wenn es sich um die Wägung von Chloroformalkaloïdauszügen handelt. Irgendwelcher therapeutische Werth kommt auch diesen meist in sehr geringen Mengen vorhandenen Stoffen nicht zu.

*Bestimmung des Extractgehalts einiger Drogen, welche zu Fluidextracten verwendet werden;* von O. Linde<sup>1)</sup>. Seit Veröffentlichung seiner ersten diesbezüglichen Untersuchungen<sup>2)</sup> hat Verf. wiederum den Extractivstoffgehalt diverser Drogen bestimmt, und zwar nach der früher beschriebenen Methode. Die Resultate dieser Gehaltsbestimmungen sind in nachstehender Tabelle niedergelegt. Wie früher hat Verf. den Feuchtigkeitsgehalt der lufttrockenen Droge zu 10 % angenommen. Bei Cortex Cascarae Sagradae und Frangulae zeigte sich wiederum die Eigenthümlichkeit, dass die Ausbeute an Extractivstoffen durch das Entbittern der Droge geringer wird. Cortex Cascarae von 29,65 % resp. 28,98 % Extractgehalt lieferte nach der Behandlung mit Magnesia usta nur noch 27,4 % resp. 26,7 %, Cortex Frangulae statt 20,9 % nur 19 % Extract.

Droge.	I. Zusammensetzung des Menstruums.		II. Extractgehalt der scharf getrockneten Droge.		III. Extractgehalt der lufttrockenen Droge.	
	Spiritus Wasser		Procent		Procent	
Cortex Cascarae Sagradae (1893) . . .	3	7	a) 29,65	b) 28,98	a) 26,685	b) 26,08
desgl. entbittert . . .	3	7	a) 27,4	b) 26,7	a) 24,66	b) 24,03
Cortex Condurango . . .	1	3	17,5		15,75	
„ Frangulae (1893) . . .	3	7	20,9		18,81	
desgl. entbittert . . .	3	7	19,0		17,1	
Cortex Gossypii radialis	1	1	a) 7,9	b) 17,9	a) 7,11	b) 16,11
„ Viburni prunifoliae . . . . .	2	1	a) 15,35	b) 27,1	a) 13,815	b) 24,39
Folia Coca . . . . .	2	1	a) 17,9	b) 18,4	a) 16,11	b) 16,56
„ Hamamelidis . . .	1	2	a) 25,0	b) 16,35	a) 22,5	b) 14,715
Fructus Syzygii Jambolani . . . . .	1	3	c) 26,75 20,65		c) 24,075 18,585	
Herba Grindeliae . . .	7	3	a) 28,8	b) 30,2	a) 25,92	b) 27,18
Nuces Cola . . . . .	1	1	19,5		17,55	
Radix Senegae . . . .	2	1	26,6		23,94	
Rhizoma Hydrastis . . .	7	3	a) 20,7	b) 16,9	a) 18,63	b) 15,21
Secale cornutum Russic.	1	4	a) 15,6	b) 15,25	a) 14,04	b) 13,725

*Ueber Extracte und ihre Bereitung.* Belege dafür, dass in

1) Pharm. Centralh. 1896, 423.

2) vgl. d. Bericht 1895.

den Fluidextracten starkwirkender Drogen mehr wirksame Bestandtheile vorhanden sind, als in trocknen, wurden von Knut T. Ström<sup>1)</sup> geliefert. Trocknes Chinaextract enthält nach Ström's Untersuchungen nur 64 % der in der benutzten Chinarinde (*Cortex Cinchonae succirubrae*) vorhandenen Alkaloidmenge, ob schon die gleiche Menge Alkohol zur Bereitung des Extractes und zur kalten Extraction der Alkaloide und dasselbe Chinarindenpulver benutzt worden war. Unzweifelhaft trägt das Kochen die Schuld an dem schlechten Resultate, indem bei der hohen Temperatur Bestandtheile coaguliren oder ausgefällt werden, welche Alkaloide eingehüllt und der Einwirkung des Extractionsmittels entzogen haben. Das Verhältniss war genau dasselbe, wenn man säurehaltiges Wasser kochend oder kalt zur Extraction verwendete. Es gelang niemals, mehr als 70 % der in der Rinde enthaltenen Alkaloide mit kochendem schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser zu extrahiren, während diese bei Anwendung kalten säurehaltigen Wassers fast quantitativ extrahirt wurden. Der Gebrauch von kochenden Lösungsmitteln zur Extraction der activen Bestandtheile der Chinarinden oder ähnlicher Drogen ist daher nicht anzurathen. Decomposition der Alkaloide findet weder bei dem Abdestilliren des Alkohols und auch nicht in nennenswerther Weise beim Abdampfen zum Extractum spissum, wohl aber bei fernerm Erhitzen zur Herstellung des Extractum siccum statt. Wird gemäss der Vorschrift der Pharmac. Norweg. I das Extract auf dem Wasserbade in einer Porcellanschale, somit bei 100°, zur Trockne gebracht, so werden ca. 4 % der Chinaalkaloide zersetzt, wogegen beim Trocknen bei etwas niedrigerer Wärme (60°) etwa 1 % weniger decomponirt wird. Mehrere Versuche, bei denen das Extract zuerst als Extr. spissum und später als Extract. siccum analysirt wurde, führten zu demselben Resultate. Auffälligerweise scheint grade das Chinin diejenige Base zu sein, die beim Kochen am wenigsten extrahirt wird; die in der extrahirten Chinarinde enthaltenen Basen sind einige Procente an Chinin reicher (55,15 %) als die ursprünglichen (52,79 %).

Bei der Darstellung der Chinafluidextracte erhält man dasselbe Resultat, gleichviel ob man Mischungen von Wasser, Alkohol, Glycerin und Säure oder nur Alkohol benutzt. Nur muss in letzterem Falle eine relativ grosse Menge Alkohol benutzt werden (auf 750 g Rinde 5750 g Spiritus concentratus, bei gleichzeitigem Gebrauche von Säure weit weniger (auf 750 g Cort. 1800 g Spirit. conc.). Dass das mit Hilfe von Salzsäure bereitete Extract die Alkaloide nicht in der Verbindung enthält, wie sie in der Natur in Chinarinden vorhanden sind, beeinträchtigt natürlich die Wirkung nicht. Ein Unterschied in dem Alkaloidgehalte der flüssigen Extracte findet nicht statt, gleichviel ob man diese auf dem Dampfbade oder bei 60° einengt.

Bei Extracten aus *Semina Strychni* ist der Unterschied im

1) Nordisk Farmaceutisk Tidskr. 1896, No. 9 und 10.

Alkaloïdgehalt zwischen *Extractum fluidum* und *Extractum spissum* ausserordentlich gering; beide enthalten fast die gesammte Menge der Alkaloïde, die in der Droge vorhanden sind. Dagegen findet bei der Einengung des dicken *Extractes* zur Trockne ganz erhebliche Zersetzung statt. Selbst wenn das Trocknen bei der von der Ph. Norw. vorgeschriebenen Temperatur von 50° stattfindet, werden 7%, und zwar wie es scheint Strychnin und Brucin in gleichem Verhältnisse zersetzt. Die Zersetzung ist übrigens nicht stärker, wenn man im Luftbade bei 80–90° das Trocknen ausführt, als bei 50°.

Von den *Extracta fluida seminis Strychni* enthalten die mit Alkohol und Essigsäure zubereiteten am meisten Alkaloïde; doch ist der Unterschied nicht erheblich. Dagegen zeigen die mit Säure bereiteten den Vorzug vor den blassen Alkoholextracten, dass sie sich besser halten und nicht wie diese bei gewöhnlicher Temperatur Alkaloïde ausscheiden. In der Kälte findet bei beiden Ausscheidung von Körpern statt, die gewöhnlich aus Fett bestehen und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder auflösen. Das in der letzten Pharmakopöe der Vereinigten Staaten officinelle essigsaure Alkoholextract verdient daher allgemeine Aufnahme. Die in den Extracten enthaltenen, durch Alkohol extrahirten Fette sind bei der späteren Bearbeitung der Extracte kein Hinderniss, scheinen sogar von Nutzen zu sein, weil sie das Anziehen von Wasser verhindern; Entfernung mittels Aether ist somit überflüssig. Die grossen Schwankungen der Ausbeute des trocknen *Extractes* (selbst bei Anwendung desselben Alkohols, nach Ström zwischen 6 und 10%) führen natürlich zu einer grossen Differenz des Alkaloïd- und Strychningehaltes, und es ist gewiss sehr gerechtfertigt, wenn neue Pharmakopöen (U. S., Br.) einen bestimmten Alkaloïdgehalt (15%) vorschreiben. Beim Fluidextract fallen derartige Schwankungen weg.

Auch in Bezug auf Opiumextracte ergab sich, dass das trockne Extract das am wenigsten werthvolle ist. Der Unterschied zwischen diesem und dem Fluidextract ist sogar sehr gross, indem die 100 g Extr. fluid. entsprechende Menge Extr. siccum 0,9% Morphin weniger enthält. Das Opium wird nicht allein unzureichend extrahirt, sondern es tritt auch während des Trocknens (nicht während des Eindampfens) Decomposition ein. Ueberaschend war, dass bei der Analyse das untersuchte Fluidextract mehr Morphin enthielt, als das nach der sogen. Helfenberger Methode geprüfte Opium. Es ist dies nur dadurch zu erklären, dass die Methode nicht alles Morphin aus dem Opium extrahirt. Nach Ström's Resultate kann das Fluidextract 0,6% Morphin mehr enthalten, als man im Opium mit der angegebenen Methode findet.

Ein mit Alkohol zubereitetes *Extractum Opii fluidum*, dessen Ausbeute dem angewandten Opium entspricht, lässt sich in befriedigender Form nicht herstellen. Es findet darin reichliche Ausscheidung statt, und sucht man diese durch Zusatz von mehr Glycerin zu hindern, so wird die Consistenz des *Extractes* eine

solche, dass es nicht als Fluidum zu bezeichnen ist. Dagegen ist wässriges Extract wohl herzustellen und scheint als Opiumpräparat wohl brauchbar, weil es sich mit verdünntem Alkohol in jedem Verhältnisse mischt und grosse Haltbarkeit besitzt. Man erhält dadurch ein Opiumpräparat, dessen Morphinmenge sich exact feststellen lässt, was man nach Ström's Analysen selbst bei Anwendung der besten Untersuchungsmethode der Gegenwart nicht vom Opium sagen kann.

Auf Grund einer grossen Anzahl Extractgehaltsbestimmungen von Drogen empfiehlt O. Linde den *Gehalt an Extractivstoffen (Verdampfungsrückstand)* für *Fluidextracte* folgendermaassen zu normiren:

Extr. fluid.	Cascaræ Sagradæ	auf 26 %,
"	Frangulæ	" 20 "
"	Hydrastis canad.	" 20 "
"	Secalis cornuti	" 15 "

Die im Laboratorium von Linde im Grossen angefertigten Fluidextracte werden in neuerer Zeit auf diesen Gehalt an Verdampfungsrückstand eingestellt.<sup>1)</sup>

Die Arbeiten von Linde u. A. zur Festsetzung von *Grenzzahlen für Extracte und Tincturen* und für andere galenische Präparate haben durch Al. Kremel<sup>2)</sup> eine willkommene Ergänzung gefunden. Auch Kremel tritt für die Festsetzung von Normalzahlen für galenische Präparate und starkwirkende Drogen ein und hat für eine etwaige spätere Aufnahme in die Pharmakopöe derartige Zahlen für verschiedene wichtige Arzneimittel durch viele Vergleichsanalysen zu ermitteln versucht. Wenn sich die von ihm aufgestellten Durchschnittswerthe auch nur auf die nach der Pharm. Austr. VII dargestellten Präparate beziehen, so bieten dieselben doch auch für uns hervorragendes Interesse, da manche direct, die anderen aber durch Umrechnung sich recht gut auch auf die in Deutschland gebräuchlichen Arzneimittel anwenden lassen. Kremel fand im Durchschnitt in:

(Siehe Tabelle auf Seite 576.)

*Ueber Darstellung narkotischer Extracte.* In einer von der Prüfungs-Commission des holl. Opwjrda-Fonds mit dem ersten Preise gekrönten Arbeit über die beste und gehaltreichste Ausbeute von narkotischen Extracten hat G. H. van der Waal<sup>3)</sup> die Bereitung der Extracte von Herba Aconiti, Herba Belladonnae, Herba Hyoscyami und Herba Conii besprochen. Die von ihm angewandten Methoden, welche gleichzeitig zu einer Kritik der von der Niederländischen Pharm. aufgenommenen Bereitungsweise führen sollen, sind zahlreich, zum Theil den jetzt geltenden Pharm. der Nachbarstaaten entlehnt, theils aus anderen bekannten Quellen stammend. Verf. stellt zunächst fest, dass Stengel, Blätter und Blüthen der narkotischen Kräuter nicht nur verschiedene

1) Pharm. Centralb. 1896, 463. 2) Ztschr. d. österr. Ap.-Ver. 1896, 26. 3) Beilage zu Pharm. Weekbl. voor Nederland, 1895, No. 24.



	Alkaloïde.	spec. Gew.	Trocken- rückstand.	Asche.
	%		%	%
Extract. Belladonnae .	1,92—2,72	—	—	—
„ Hydrastis Can.	Berberin 1,4—2,76 Hydrastin 0,8—0,96 Morphin 16,6—25,5	0,933—0,958	10,74—14,68	0,152—0,366
„ Opii aquos . .	—	—	—	—
„ Quebracho li- quid. . . . .	—	0,987—1,011	2,51—8,98	0,295—1,030
„ Rhamni Pursh. fluid. . . . .	—	0,945—0,955	11,24—15,39	0,350—0,727
Opium pulv. . . .	10,05—12,6 Mo	—	—	—
Tinct. Belladonnae .	0,065	0,899	2,10	0,33
„ Ipecacuanha . .	0,244	0,900—0,905	1,95	0,273
„ Opii crocata *) .	1,0	0,985—0,993	4,94—6,62	0,243—0,295
„ „ simplex *) .	1,0	0,974—0,979	4,829—6,66	0,110—0,261
„ Strophanthi . .	—	0,837—0,841	0,483—0,610	0,014—0,029
„ Strychni . . .	0,164—0,214	0,892—0,906	1,03—1,09	0,012—0,033

\*) Die Opiumtincturen wurden, wie es auch Linde empfohlen hat, erst concentrirt dargestellt und nach der Analyse auf 1 % Morphinumgehalt verdünnt.

Mengen, sondern auch verschieden alkaloidreiches Extract lieferten, sodann wurden Durchschnittsmuster geprüft, welche nach dem ermittelten Verhältniss zwischen Stengel, Blättern und Blüten für jede Droge künstlich hergestellt waren. Als wichtigste Resultate ergab sich: 1. die Methode der Niederländischen Pharm. ist für die Darstellung alkaloidreichster Extracte nicht ungünstig. 2. Bei der einen Droge muss man nur Blumen, bei anderen Blumen bez. Blätter und Stengel verwenden. 3. Die Abdampftemperatur ist in allen Fällen von bedeutendem Einfluss und sollte für jedes Extract angegeben werden. 4. Die Methode der Pharm. Germ. ist für Aconit und Hyoscyamus die beste, die Methode von Koek für Belladonna und Conium; die Methode von Pharm. belg. giebt für keine Droge weder das alkaloidreichste Extract, noch die beste Alkaloidausbeute.

J. J. v. Rijn<sup>1)</sup> bemerkte, dass es nicht nöthig sei, die höchste Ausbeute an Alkaloiden zu erfahren, sondern eine Methode zu finden, die zwar hohe, aber stets erreichbare Alkaloidmengen unter genügender Extractausbeute liefert, so dass man an die Normirung eines Normalgehaltes der narkotischen Extracte denken kann, und empfiehlt deshalb die Benutzung des ganzen Krautes, nicht nur bestimmter Theile der einzelnen Pflanzen.

1) Pharm. Weekbl. 1896, No. 30.

Zur *Darstellung verschiedener Fluidextracte*, deren Aufnahme in das Ergänzungsbuch zum D. A.-B. wünschenswerth erscheint, wurden verschiedene Vorschriften veröffentlicht<sup>1)</sup>. Wir geben dieselben in folgendem kurz wieder: Extr. Bursae pastor. fluid.: 100 Th. Herb. Burs. pastor. werden macerirt mit einem Gemisch aus 13 Th. Weingeist und 7 Th. Wasser und mit demselben Gemisch percolirt. Extr. Cascarae Sagr. examaratae: Extractionsflüssigkeit 10 Th. Magnesia usta, 35 Th. Weingeist, 15 Th. Wasser; Percolationsflüssigkeit 35 Th. Weingeist, 15 Th. Wasser. Extr. Chinae succirubr. fluid.: Extractionsflüssigkeit 25 Glycerin, 75 Weingeist; Percolationsflüssigkeit 70 Weingeist, 30 Wasser. Extr. Cocae fluid.: extrahirt und percolirt mit Wasser und Weingeist  $\bar{a}\bar{a}$  p. aequ. Extr. Colae fluid.: Extractionsflüssigkeit 15 Glycerin, 15 Weingeist, 10 Wasser; Percolationsflüssigkeit 70 Weingeist, 30 Wasser. Extr. Colombo fluid.: extrahirt und percolirt mit Wasser und Weingeist  $\bar{a}\bar{a}$  p. aequ. Extr. Damianae fluid.: Extractionsflüssigkeit 5 Glycerin, 35 Weingeist, 15 Wasser; Percolationsflüssigkeit 35 Weingeist, 15 Wasser. Extr. Gentianae fluid.: extrahirt und percolirt mit Wasser und Weingeist  $\bar{a}\bar{a}$  p. aequ. Extr. Kava-Kava fluid.: Extractionsflüssigkeit 10 Glycerin, 30 Weingeist, 10 Wasser; Percolationsflüssigkeit 35 Weingeist, 15 Wasser. Extr. Pichi-Pichi fluid.: extrahirt und percolirt mit 15 Weingeist und 35 Wasser. Extr. Rhei fluid.: Extrahirt und percolirt mit 35 Weingeist und 15 Wasser. Extr. Rhois aromat. fluid.: Extractionsflüssigkeit 10 Glycerin, 25 Weingeist, 20 Wasser; Percolationsflüssigkeit Weingeist und Wasser  $\bar{a}\bar{a}$  p. aequ. Extr. Sarsaparillae fluid.: Extractionsflüssigkeit 10 Glycerin, 10 Weingeist, 20 Wasser; Percolationsflüssigkeit 10 Weingeist, 20 Wasser. Extr. Syzygii Jambolani fluid.: extrahirt und percolirt mit 35 Weingeist, 15 Wasser. Extr. Uvae Ursi fluid.: Extractionsflüssigkeit 10 Glycerin, 20 Weingeist, 20 Wasser; Percolationsflüssigkeit Weingeist und Wasser  $\bar{a}\bar{a}$  p. aequ. Extr. Viburni prunifol. fluid.: extrahirt und percolirt mit 35 Weingeist, 15 Wasser.

*Unreine Fluidextracte.* Nach Haussmann<sup>2)</sup> enthalten die Fluidextracte des Handels manchmal eine Menge Glykose, obwohl sie ihrer Natur nach keine besitzen sollten. Es kommt dies daher, weil man ihnen, um sie zu färben, Caramel zugefügt hat. Um diesen Betrug zu erkennen, behandelt man das Fluidextract mit einem Ueberschuss von Bleiessig, filtrirt und entfernt das überschüssige Blei mit Schwefelsäure. Das Filtrat muss nun ziemlich farblos sein, sonst enthält das Extract Caramel.

Zur *Reinigung des von Fluidextracten abdestillirten Alkohols* wurde in Merck's Market Report. folgendes Verfahren empfohlen: Man lässt den Alkohol zuerst mit etwa 1 % Aetznatron während 2—5 Tagen in Berührung, wobei sich letzteres auflöst. Dann destillirt man ab und unterwirft das Destillat der Rectification

1) Südd. Apoth. Ztg. 1896, No. 65.

2) Boll. chim. farmac. 1896, 139; d. Pharm. Centralh. 1896, 816.

über Kaliumpermanganat, von welchem etwa  $\frac{1}{2}$  % angewendet wird. Diese Rectification muss, wenn nothwendig, wiederholt werden und wenn auch dann der Alkohol noch nicht die gewünschte Reinheit besitzt, empfiehlt es sich, denselben durch frisch geglähte Holzkohle zu filtriren<sup>1)</sup>.

*Gewinnung von Extracten aus pflanzlichen Stoffen.* (D. R.-P. No. 85566. H. Deininger, Berlin.) In die von einem Lösungsmittel umgebenen pflanzlichen Stoffe leitet man Kohlensäure unter Druck ein und hebt, nachdem die Masse eventuell noch erwärmt wurde, die Kohlensäurespannung möglichst rasch auf. Bei der Aufhebung der Spannung werden alsdann durch die in das Innere der Stoffe diffundirte Kohlensäure die Zellen zerrissen, wodurch die Extraction vervollständigt wird.

*Zur Conservirung dicker Extracte* empfiehlt Schacherl<sup>2)</sup>, wie dies auch schon von Schacht geschehen ist das Auftröpfeln einiger Tropfen Glycerin auf die Oberfläche des im Standgefässe befindlichen Extractes. 4 Tropfen, eine für die Wirkung des Extractes wohl bedeutungslose Menge, sollen genügen, das Eintrocknen der Extracte, selbst bei einer Temperatur von 24–27°, für längere Zeit zu verhindern.

*Zur Conservirung trockener Extracte* macht Verfasser auf ein von Kremel bekannt gegebenes Verfahren aufmerksam. Letzterer nimmt statt des vorgeschriebenen Milchezuckers arabisches Gummi. Er bringt das bereits eingedickte Extract mit einer dicken Lösung der entsprechenden Menge Gummi Arabicum auf dem Wasserbade zur Trockne, stellt, wenn nöthig, durch Zusatz von Gummipulver das vorgeschriebene Gewicht her und bewahrt das fertige Product in trockenem Zustande pulverförmig auf. So zubereitet, sollen sich die trockenen Extracte lange Zeit unverändert und ohne zusammenzuklumpen aufbewahren lassen.

Für die *Conservirung dicker Extracte* hält La Wall in Uebereinstimmung mit Schacht und Anderen einen Zusatz von 4 bis 5 % Glycerin während des Eindampfens und sorgfältigen Abschlusses der atmosphärischen Luft für empfehlenswerth. Die Aufbewahrung der Extracte unter Luftabschluss wird natürlich durch die allgemein üblichen Apothekenstandgefässe nicht erreicht. Es ist desshalb nach La Wall nothwendig, dass die dicken Extracte, wenn sie sich jahrelang unverändert halten sollen, sorgfältig überbunden und nicht auf der obersten Reihe der Apothekenrepositorien, sondern an einem kühleren Orte, am besten in einem besonderen Schranke aufbewahrt werden<sup>3)</sup>.

Einen weiteren Beitrag zur Feststellung des *Extractgehaltes verschiedener Drogen* lieferte La Wall<sup>4)</sup>. Nach den Untersuchungen dieses Autors, welche sich auf Extracta spissa beziehen, ergaben Herb. Cannabis ind. 13 %, Fol. Digitalis 20 %, Secale

1) d. Pharm. Ztg. 2) Oest. Zeitschr. f. Pharm. 1896, 1.

3) d. Pharm. Ztg. 1896, 518.

4) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 7; d. Pharm. Ztg. 518.

cornut. 14 %, Rad. Gentianae 35 %, Rad. Liquirit. 55 %, Tub. Jalapae 27 %, Lign. Quassiae 3,5 %, Rad. Rhei 30 %, Rad. Taraxaci 35 %, Fol. Uvae ursi 30 %, Lign. Campech. 5 %, Rad. Gelsemii 10 %, Herb. Conii 30 %, Herb. Pulsatillae 24 %, Fol. Bucco 14 %, Fruct. Cubebar. 20 %, Sem. Colchici 16 %, Rad. Senegae 46 %, Rad. Colombo 17 %, Rad. Valerianae 20 %, Fol. Jaborandi 25 %, Herb. Salviae 25 % Extractum spissum.

La Wall bestimmte ausser der allgemeinen Ausbeute auch noch den *Alkaloidgehalt starkwirkender Extracte*. Es ergaben Folia Belladonnae 20 % Extract mit etwa 2 % Alkaloiden, Cortex Chinae 25 % Extract mit 10 % Chinin und 20 % Gesamtalkaloiden, Tub. Colchici 25 % Extract mit 2 % Alkaloiden, Fruct. Conii 30 % Extract mit 1,75 % Alkaloiden, Herba Hyoscyami 20 % Extract mit 0,9 % Alkaloiden, Semen Stramonii 20 % Extract mit 1,75 % Alkaloiden und Fab. Calabaricae 5 % Extract mit 4 % in Aether löslichen Alkaloiden.

Eine neue, von C. Kippenberger<sup>1)</sup> ausgearbeitete *Methode zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden für forensische und pharmaceutische Zwecke*, welche sich auf die Eigenschaft der Alkaloide, mit Jodjodkalium Niederschläge von jodwasserstoffsäuren Alkaloidsuperjodiden zu geben und auf der Leichtlöslichkeit dieser Niederschläge in Aceton gründet, haben H. Beckurts und G. Frerichs<sup>2)</sup> auf ihre Brauchbarkeit für pharmaceutische Zwecke geprüft und gefunden, dass die Methode wegen der ihr anhaftenden Mängel zur Bestimmung von Alkaloiden in Extracten nicht geeignet ist.

Eine *modificirte Darstellung narkotischer Extracte* hat Benyšek vorgeschlagen. Nach seinen Versuchen erhält man durch Extraction mit verdünnter Essigsäure mehr und alkaloidreichere Extracte als durch Alkohol, jedoch sind erstere weniger beständig. Der Alkaloidgehalt der im Herbst erzeugten Extracte zeigte keine bemerkenswerthe Abweichung von demjenigen aus im Sommer gesammelten Pflanzen, grösser ist dagegen der Einfluss der Bodenbeschaffenheit auf den Alkaloidgehalt der Pflanzen, da solche aus schlechtem Boden eine um  $\frac{1}{3}$  kleinere Extractausbeute und Extracte mit 0,18—0,4 % weniger Alkaloiden ergeben<sup>3)</sup>.

*Identitätsprüfungen für narkotische Extracte*. In No. 6 der Pharm. Post giebt die Grossdrogenfirma G. Hell u. Co. in Troppau für die in Oesterreich officinellen Extracte Identitätsreactionen an. Wir entnehmen dieser Zusammenstellung die auf die narkotischen Extracte bezüglichen Angaben.

Extractum Aconiti. Bringt man auf einen Porcellandekkel eine geringe Menge davon, rührt mit einem Glasstabe darin und kostet dann vom Glasstabe, so empfindet man nach dem anfangs brennenden Geschmack eine lang anhaltende locale Anästhesie

1) Zeitschr. f. anal. Chem. XXXV, p. 407.

2) Apoth. Ztg. 1896, 916.

3) Pharm. Ztg. 1896, 809; Chem. Ztg. Repertor. 1896, 12.

auf der Zunge, eine Erscheinung, welche andere Extracte nicht hervorrufen.

**Extractum Belladonnae und Hyoscyami.** Man unterscheidet beide Extracte, indem man 3—5 g derselben in einem Becherglas in 50—70 cc heissen Wassers löst, mit einer Messerspitze voll Talkpulver anrührt und durch ein nasses Filter filtrirt. Die klare, braune Lösung wird dreimal mit 10—15 cc Chloroform oder Aether ausgeschüttelt und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verdunstet. Den Rückstand übergiesst man mit 20—30 cc warmen Wassers und fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu. Beide Extracte geben eine grüne Lösung. Diejenige von Extr. Belladonnae fluorescirt, während die von Extr. Hyoscyami herrührende Lösung diese charakteristische Erscheinung nicht zeigt. Als Identitätsreaction gilt der Nachweis des wirksamen Principi, welcher bei beiden Extracten gleich ist. Man macht die vorher erwähnte wässrige Extractlösung mit Ammoniak oder Sodalösung alkalisch und schüttelt wieder mit Aether oder Chloroform aus. Die filtrirte Aether- oder Chloroformlösung lässt man in einem Glasschälchen abdunsten und trocknet den Rückstand im Exsiccator. Ein Körnchen davon verreibt man mit ebensoviel Kalium- oder Natriumnitrit und befeuchtet dann mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich die Masse gelb, und nach Zusatz von Kalilauge violett färbt.

**Extractum Cannabis.** Man knetet in einem Becherglase ca. 50 Extract wiederholt mit Aether aus, lässt die vereinigten Aetherlösungen einige Minuten mit durch Aether gereinigter Blutkohle stehen und filtrirt dann. Das Filtrat giebt einen harzähnlichen Rückstand von weicher Consistenz, der in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich ist und sich mit Kalilauge auch beim Erwärmen nicht verseift.

**Extractum Conii.** Man löst in warmem Wasser, filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Aether aus, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt wiederum mit Aether aus. Diese letzte Ausschüttelung hinterlässt beim Verdunsten das flüssige, übelriechende Coniin, welches in einigen Tropfen Salzsäure gelöst beim Verdunsten charakteristische nadelförmige Krystalle von salzsaurem Coniin bildet.

**Extractum Opii.** Man löst ungefähr 0,1 g Extract in einigen Kubikcentimetern Wassers und fügt 5 Tropfen Salzsäure und 1 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu. Man erhält so eine intensiv blutrothe Färbung, welche beim Schütteln mit Aether sich diesem nicht mittheilen darf. Durch Zusatz einiger Tropfen Ferricyankaliumlösung wird die rothe Flüssigkeit blau gefärbt.

**Extractum Strychni.** Einige Centigramme werden in einem Porcellanschälchen mit Spirit. dil. gelöst, 1—2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei von den Rändern aus Violettfärbung zu beobachten ist. Weiter kann man die Identität auf folgende Art nachweisen: Man löst 1 g Extract in 20 g heissen Wassers, verrührt mit etwas Talcum und filtrirt durch ein nasses Filter. Die klare Lösung

giebt mit Ammoniak einen weisslichen, käsigen Niederschlag, ferner Niederschläge mit gelbem und rothem Blutlaugensalz und einen orangegelben Niederschlag mit Kaliumchromat, der sich beim Erwärmen zum Theil zusammenballt, zum Theil löst. Diese Niederschläge sind anfangs nur undeutlich krystallinisch, lassen aber nach längerem Stehen besser ausgebildete Krystalle erkennen<sup>1)</sup>.

Verschiedene *Extractausbeuten* theilte C. v. d. Harst<sup>2)</sup> mit. Er erzielte folgende Mengen an Extract aus den betreffenden Drogen: Extr. Aconiti 3 %, Extr. Aloës 60—62 %, Extr. Belladonnae 1,8 %, Extr. Cascarillae 13 %, Extr. Centauri 25 %, Extr. Chinae 34 %, Extr. Frangulae 20 %, Extr. Gentianae 35—41 %, Extr. Hyoscyami 2,4 %, Extr. Liquiritiae 30—35 %, Extr. Secali corn. 11—14,2 %, Extr. Strychni 16,5 %, Extr. Opii 56 %, Extr. Valerianae 21,3 %.

Zu einem *entbitterten, aromatischen Cascara-Extract* giebt Stevens im West. Druggist folgende Vorschrift: 500 g gepulverte Cascarine werden mit 50 g gebrannter Magnesia gemischt, mit Wasser befeuchtet und nach einigen Stunden mit 550 cc Wasser und hierauf mit 400 cc Alkohol percolirt. Das Percolat (etwa 900 cc) wird nach Zusatz von 120 cc Glycerin eingedampft, so dass im Ganzen 350 cc übrig bleiben, welche mit 120 g Süssholzsaff, 20 g Saccharin und 6 Tropfen Fenchelöl versetzt werden<sup>3)</sup>.

Die von Bourquelot für *Extractum Cascarae sagradae* angegebene (Emodin-) Reaction (dieser Ber. 1895, S. 511) ist nach E. Dieterich<sup>4)</sup> nicht charakteristisch, da Tinctura Aloës composita dasselbe Verhalten zeigt.

*Methode zur kolorimetrischen Werthbestimmung des Extractum Chinae liquidum.* W. P. H. van den Driessen Mareeuw<sup>5)</sup> in Utrecht hat versucht, eine einfache Methode aufzufinden, um speciell bei Apothekenrevisionen in kurzer Zeit die Zuverlässigkeit von Extractum Chin. liquid. zu prüfen. Er hat sich zu dem Zwecke zuerst einige Lösungen dargestellt, welche die Chinaalkaloide in demselben Verhältniss enthalten, wie dieselben im Extr. Chin. liq. vorkommen, und zwar wurde stets so viel Alkaloid gelöst, dass die Lösungen mit Extractlösungen, welche auf je 500 cc Flüssigkeit 0,500 g Extract. Chin. liq. enthalten von 3,5 bezw. 4, 4,5, 5 und 5,5 % Alkaloidgehalt, verglichen werden konnten. Um die Versuchsbedingungen noch mehr in Uebereinstimmung mit der Wirklichkeit zu bringen, wurde ausserdem eine mit dem Alkaloidgehalt übereinstimmende Menge Gerbsäure und auf je 500 cc Flüssigkeit 1 Tropfen Glycerin und 2 cc verdünnter Salzsäure (1:1) zugesetzt. In diesen Lösungen wurde bestimmt, bei welcher Verdünnung Mayer's Lösung noch eine Trübung hervorruft. Das Resultat war, dass mit 5 Tropfen Mayer's Lösung noch

1) Pharm. Ztg. 1896, 115.

2) Pharm. Weekbl. 1896, No. 44.

3) Pharm. Centralb. 1896, 25.

4) Helfenberger Annalen f. 1895.

5) Nederl. Tijdschr. v. Ph. 1896, 4; d. Pharm. Ztg. 1896, 287.

eine schwache Opalescenz entstand, wenn zu 1 cc der oben beschriebenen Alkaloidlösungen 6 bzw. 7, 8, 9 und 10 cc Wasser zugesetzt wurden, dass aber durchaus keine Trübung mehr zu beobachten war, wenn die Wassermenge um je 1 cc vermehrt wurde. Diese Versuche wurden alsdann mit Extractlösungen wiederholt, welche auf je 500 cc 0,500 g Extract enthielten von 3,5, bzw. 4, 4,5, 5 und 5,5 % Gesamtalkaloidgehalt, welcher vorher genau bestimmt wurde. In diesen Extractlösungen wurde nun ebenfalls mittels Mayer's Reagens der Alkaloidgehalt bestimmt, indem ermittelt wurde, bei welcher Verdünnung durch Zusatz von 5 Tropfen desselben noch eine Trübung entstand. Aus der zugesetzten Wassermenge kann man dann erfahren, mit welcher der oben beschriebenen Alkaloidlösungen die Extractlösung übereinstimmt. Zu je 1 cc der Extractlösung wurden stets erst 2 Tropfen verdünnter Salzsäure und dann das Wasser zugesetzt. Wenn man also ein Extract. Chin. liq. auf seine Zuverlässigkeit zu prüfen hat, verfährt man wie folgt: Die Pharm. Nederl. z. B. fordert einen Alkaloidgehalt von 4—4,5 %. 1 cc einer Extractlösung 1:1000, mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure gemischt und mit Wasser zu 8 cc verdünnt, soll also mit 5 Tropfen Mayer'scher Lösung eine schwache oder deutliche Opalescenz geben, aber sich nicht mehr trüben, wenn die Lösung auf 9—10 cc verdünnt wird. Zur Ausführung wägt man 1 g Extract. Chin. liq. und löst dasselbe in 1000 cc Wasser. Man nimmt von dieser Lösung 1 cc, setzt 2 Tropfen verdünnte Salzsäure zu und verdünnt mit Wasser zu 8 cc. Entsteht in dieser Lösung mit 5 Tropfen Mayer's Reagens eine Trübung, so enthält das Extract wenigstens 4 % Alkaloide.

Die Untersuchung verschiedener Handelssorten von *Extract. fluid. Cocae* ergab nach C. T. Schneider<sup>1)</sup> einen Gesamtalkaloidgehalt von 0,335 bis 0,675 %. Als beste Untersuchungsmethode wurde die von Lloyd angegebene erkannt. Das dabei erhaltene rohe, grün gefärbte Alkaloid wurde in angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus letzterem erhält man dann das Alkaloid in reinem Zustande.

Ein mit Wasser klar mischbares *Extract. fluid. Cocae* stellt man nach J. F. Brown<sup>2)</sup> am besten durch Reperkolation mittels 25 % igem Spiritus dar. Man vermeidet durch Anwendung von schwachem Spiritus die Extraction des Chlorophylls, welches Trübungen von Extractlösungen in Wasser oder Wein hervorruft. Die mit 25 % igem Weingeist hergestellten Extracte sollen sich vollkommen klar in Wasser und Wein auflösen, würden sich also recht gut zur Darstellung von *Vinum Cocae* eignen.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 11.

2) Pharm. Journ. 1847; d. Pharm. Ztg. 1896, 809.

Als einzig wirksames Digitalispräparat empfiehlt L. Buttin<sup>1)</sup> das *Extractum Digitalis fluidum* nach Vorschrift der Pharm. Helvetica III. Er ist auf Grund der bisher von verschiedenen Seiten gemachten Beobachtungen und nach seinen eigenen Erfahrungen zu dem Schlusse gekommen, dass nur ein Präparat, welches alle den Digitalisblättern eigenthümlichen Stoffe enthält, den Ansprüchen der Aerzte genügen kann und empfiehlt deshalb den Letzteren die Anstellung vergleichender Versuche mit Fol. Digital. pulv., Infus. Digitalis und Extr. Digital. fluid. Auch Denzel hat dieselbe Ansicht zum Ausdruck gebracht und ein Extr. Digitalis liquidum Denzel in den Verkehr gesetzt. Es erscheint demnach wünschenswerth, dass die Arzneibuchcommission diesen Vorschlägen näher tritt.

Das *Extractum Digitalis liquidum* Denzel ist eine alkoholhaltige, vollkommen haltbare, gelbbraune Flüssigkeit, von der 5 g — 1 g Folia Digitalis entsprechen. Es lässt sich mit Wasser und allen sonst für diese Zwecke üblichen Arzneimitteln klar mischen und wird gewöhnlich als ein Ersatz für Digitalis-Infusum verordnet; wird einer Digitalismixtur Cognac zugesetzt, so gewinnt dieselbe an Haltbarkeit. Das Extractum Digitalis liquidum Denzel unterscheidet sich vom Digitalisinfusum dadurch, dass in ersterem sämmtliches Digitalin und Digitalein der Blätter enthalten ist, während in ein Infusum nur wenig Digitalin übergeht<sup>2)</sup>.

Die Bestimmung des Gehaltes an Filixsäure im käuflichen *Extractum Filicis*; von Dacomo und Scocciati<sup>3)</sup>). Die Verfasser stützen ihre Methode zur Bestimmung der Filixsäure in Filixextracten auf die Beobachtung Dacomo's, dass Filixsäure in ätherischer Lösung beim Schütteln mit wässriger Kupferacetatlösung ein unlösliches Kupfersalz bildet. Sie beweisen zunächst durch Controluntersuchungen mit Hülfe von chemisch reiner Filixsäure, dass die Fällung des Kupfersalzes quantitativ erfolgt, und zeigen sodann, dass die unreine Filixsäure des Filixextractes nach ihrer Methode das reine Kupfersalz der Filixsäure liefert. Sie verfahren folgendermaassen. Eine gewogene Menge Filixextract (etwa 1—1,3 g) wird in Aether gelöst und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit wässriger Kupferacetatlösung geschüttelt. Den entstandenen grünen voluminösen Niederschlag lässt man absetzen und bringt ihn dann auf das tarirte Filter eines Soxhlet'schen Extractionsapparates, wo er mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Hierauf wird er getrocknet und gewogen. Es ergaben 13 Proben verschiedener Bezugsquellen einen Säuregehalt von 13—42 %. Das Alter der Extracte, das von einigen Tagen bis zu 15 Jahren schwankte, war für den Säuregehalt ohne Bedeutung. Diese ausserordentliche Verschiedenheit im Werthe der Extracte liess sich nicht durch verschiedene Standorte der Wurzel begründen. Dagegen scheint die Zubereitung des Extractes, insbesondere die

1) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1896, 49. 2) d. Pharm. Centralh. 1896, 199. 3) Boll. Chim. Farm. 1896, 180; d. Pharm. Ztg. 280.



Trockenheit der angewandten Wurzel und die Qualität des zur Extraction benutzten Aethers von grossem Einfluss auf die Güte des Extractes zu sein. Die Arbeit der Verfasser gibt einen Fingerzeig, wie manche differirende, auch giftige Wirkungen des Filixextractes erklärt werden müssen, und ihr Beitrag zu der äusserst wichtigen Frage der Gehaltsbestimmung der Drogen in Medicamenten ist sehr anerkennenswerth.

Einen Beitrag zur *Werthbestimmung von Extractum Filicis* liefert auch F. Kraft<sup>1)</sup>. Die Arbeit ist um so mehr anzuerkennen, als der Verfasser nicht auf den von anderen Forschern begangenen Wegen sein Ziel zu erreichen gesucht hat, sondern auf neuen Bahnen und von neuen Gesichtspuncten ausgehend Resultate zeitigte, welche dazu geeignet erscheinen, die bisher häufig beobachtete ungleiche, oft auch giftige Wirkung des Filixextractes theils zu erklären, theils dieselben vermeiden zu lassen. Kraft hat das Extract nochmals vollständig analysirt und dabei die Angaben anderer Autoren controlirt und erweitert. Als neuen Bestandtheil fand er einen wachsartigen Körper, das sogen. *Filixwachs*, eine hell bräunlichgelbe, amorphe Masse vom Schmelzpunkte 69°, welche sich leicht in heissem Alkohol oder Petroleumäther löst, ziemlich schwer dagegen in heissem Aether. Das Filixwachs findet sich in grösster Menge in an Filixsäure armen Extracten, die wahrscheinlich aus zu frühzeitig geernteten Rhizomen dargestellt wurden. In kleinen Mengen ist es in allen Extracten enthalten und bedingt die Trübung der bei der Darstellung erhaltenen Aetherpercolate, aus denen es sich nicht durch Filtriren, sondern nur durch längeres Absetzenlassen entfernen lässt. Pharmakologische Bedeutung besitzt das Filixwachs nicht. Auch die von verschiedenen Seiten hervorgehobene Wirksamkeit des ätherischen Oeles aus dem Rhizom ist nach Kraft nur eine verhältnissmässig geringe. Die mit der Filixsäure eine Gruppe bildenden harzartigen Körper des Rhizoms bestehen nach den bisherigen, jedoch noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen des Verfassers aus dem aus der Filixgerbsäure abgespaltenen Filixroth und aus weiteren Umwandlungsproducten dieses letzteren. Bezüglich der Filixsäure hat sich gezeigt, dass dieselbe nicht bei 184,5° schmilzt (nach Poulsen), sondern zwischen 179 und 180°. Auch lässt Verfasser die von Poulsen angegebene Unterscheidung zwischen Filicin und Filixsäure nicht gelten. Er hält beide vielmehr nur für zwei physikalisch verschiedene Arten der Filixsäure, welche letztere in ihrem krystallinischen Zustande (nach Poulsen das Filicin) fast unwirksam erscheint, während die amorphe Filixsäure, besonders in Oellösung, wie sie auch im Extr. Filicis vorkommt, als das einzig wirksame Princip der Droge betrachtet werden muss. Eine annähernde Qualitätsprüfung des Extr. Filicis kann man unter Benutzung der von Dacomo ausgearbeiteten Darstellungsmethode für die Filixsäure auf folgende Weise an-

1) Schweiz. Wchschr. f. Ch. u. Ph. 1896, No. 25.

stellen: 1 g Extract wird in 1 cc Aether gelöst und 2 cc Alkohol zugesetzt. Es entsteht hierdurch eine amorphe schlammige Fällung von der Farbe des Extractes. Beim Stehen verdickt sich dieselbe, bleibt aber im übrigen unverändert bei geringen Extracten, bei guten jedoch scheidet sich nach 24 Stunden reichlich Filixsäure in Form von schwefelgelben krystallinischen Körnern am Grunde des Reagensglases aus, die nicht mit dem umgebenden Schlamm zu verwechseln sind und sich während weiterer 24 Stunden noch vermehren. Von den acht untersuchten Extracten zeigten 4 diese Ausscheidung, genau entsprechend dem nachher durch die quantitative Methode ermittelten bedeutenden Gehalt an Filixsäure, während die übrigen vier diese Probe nicht bestehenden Extracte wiederum übereinstimmend sehr filixsäurearm waren. Ein gutes Extract muss nach Verf. mindestens 5 % Filixsäure enthalten, doch kann in vielen Fällen weder die Art der Darstellung noch der Aufbewahrung für etwaige Abweichungen verantwortlich gemacht werden; der Grund dafür ist vielmehr schon im verschiedenen Gehalte der Droge zu suchen und dürfte wohl mit der verschiedenen Sammelzeit und dem Standorte derselben zusammenhängen.

Eine *neue Bestimmungsmethode der Filixsäure*, welche die letztere in reinem Zustande liefert und zur Werthbestimmung des Extractes gebraucht werden soll, ist nach Kraft<sup>1)</sup> die folgende: 5 g Extr. Filicis werden mit einer Lösung von 2 g Kaliumcarbonat in 40 g Wasser und 60 g Alkohol 95 %  $\frac{1}{4}$  Stunde lang geschüttelt, sofort 83 g davon in einen Scheidetrichter abfiltrirt, mit 9 g verdünnter Salzsäure, 50 g Aether und 35 g Wasser versetzt, geschüttelt, die wässrig-alkoholische Schicht abgezogen, die Aetherlösung nochmals mit 35 g Wasser gewaschen, das Wasser entfernt und die Aetherlösung in einem tarirten 100 cc-Erlenmeyerkölbchen abdestillirt und schliesslich mit Hülfe eines kleinen Handgebläses auf mindestens 2 g abgedampft. Der Rückstand wird in 1,5 g Amylalkohol heiss gelöst, mit 5 g Methylalkohol gemischt, langsam mit noch 25 g Methylalkohol ausgefällt, über Nacht im Keller verschlossen stehen gelassen, durch ein tarirtes Filter filtrirt, der Niederschlag mit 10 cc Methylalkohol gewaschen und Kölbchen und Filter bei 60—70° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die erhaltene Filixsäure entspricht dem Gehalte von 4 g Extract. Verf. hat auf diese Weise acht verschiedene Extracte geprüft und einen Säuregehalt zwischen 0,4—10 % gefunden, eine Differenz, welche z. Th. weiter oben ihre Erklärung gefunden hat. Jedenfalls hält er aber die Angaben von Daccommo und Scoccianti (siehe oben), welche 11—42 % Filixsäure nachgewiesen haben, für unrichtig und er erklärt dieses abweichende Resultat dadurch, dass nach der Methode jener beiden Forscher nicht nur die reine Filixsäure, sondern der Total-

---

1) Schweiz. Wehschr. f. Ch. u. Ph. 1896, No. 25.

gehalt aller säureähnlich reagirenden Stoffe (Filixsäure plus Harz) gefunden wird.

Eine weitere Arbeit über die *Untersuchung des Extractum Filicis aeth.* stammt von J. Bocchi<sup>1)</sup>, welcher eine Methode zur Bestimmung der Filixsäure auf die Thatsache gründete, dass filixsaurer Kalk in kaltem Wasser löslich ist und aus seiner Lösung die freie Säure durch Mineralsäuren leicht abgeschieden werden kann. Man löst 1—2 g Extract in Aether und schüttelt diese Lösung mit Kalkwasser so lange aus, bis letzteres fast farblos bleibt und sich auf Zusatz von Essig- oder Salzsäure nicht mehr trübt. Die vereinigten Ausschüttelungen werden filtrirt und in einem Scheidetrichter angesäuert. Es bildet sich zunächst eine schmutziggelbe Trübung, die beim Bewegen flockige Abscheidungen zeigt. Die Flüssigkeit wird nunmehr mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, bis dieser sich ungefärbt abscheidet. Der Schwefelkohlenstoff löst jedoch nicht den ganzen Niederschlag, sondern er lässt einen kleinen Antheil davon, der aus einer röthlichen amorphen Substanz, nicht aus Filixsäure, besteht, ungelöst. Man filtrirt desshalb die Schwefelkohlenstofflösung und dampft sie auf dem Wasserbade ein. Es bleibt dabei ein gelber, amorpher, harzähnlich durchscheinender Körper zurück, der reine Filixsäure darstellt. Einfacher kann man auch in folgender Weise verfahren: Man verreibt 1—2 g des Extractes sorgfältig mit der doppelten Menge eines dicken Breies von frisch gelöschtem Kalk. Alsdann verdünnt man die Masse mit Wasser und bringt das Ganze auf ein Filter. Das ablaufende Filtrat wird in einem Reagensglase angesäuert und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Mittels einer Pipette entnimmt man dann die untere Schicht und dampft die Lösung ein. Nach dieser letzteren Methode erhält man allerdings nicht die ganze Menge der Filixsäure. Diese selbst ist aber von genügender Reinheit, um sie auf chemischem Wege identificiren zu können. Erwähnt möge noch werden, dass die Anwendung von Wärme bei der Extraction mit Kalkwasser vermieden werden muss, da sich die Lösung des filixsauren Kalkes beim Erhitzen zersetzt.

Die Vorschrift von Bocchi zur Bestimmung der Filixsäure in Form ihres Kalksalzes hat durch G. Fromme<sup>2)</sup> eine praktische Modification erfahren. Danach wird eine genau gewogene Menge von 1,5—2 g Extract. Filicis in einer Porzellanschale von etwa 8—10 c Durchmesser mit 2 g Aether vermischt und mit 3 g Magnesia usta (oder mit 8 g Calcaria usta) verrieben. Nach völligem Verdunsten des Aethers wird das trockne Gemisch mit Wasser allmählich zu einem dünnen Brei angerieben und zum Absetzen ein Weilchen hingestellt. Hierauf wird durch ein glattes ungenässes Filter mit der Vorsicht filtrirt, dass der am Boden liegende dicke Brei wiederholt mit Wasser verrieben und nur die

1) Boll. Chim. Farm. 1896, 449; d. Pharm. Ztg. 1896, 596.

2) Handelsber. von Caesar u. Loretz; d. Pharm. Ztg. 1896, 607.

wässrige obere Schicht aufs Filter gebracht wird. Dies Abschlämmen und Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe des ablaufenden Filtrates durch Salzsäure und Schwenken des Gemisches keine oder nur noch geringe flockige Ausscheidung giebt. Das Filtrat, welches 200—250 g beträgt, wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einem Scheidetrichter mit Schwefelkohlenstoff wiederholt ausgeschüttelt (20—10—10—10 cc), dieses in ein genau tarirtes 100 cc-Kölbchen filtrirt, das Filter mit Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und auf dem Dampfbade zum Trocknen erhitzt. Die so erhaltene Filixsäure wird zum Zwecke der Reinigung mit zehn Tropfen Amylalkohol versetzt und über einer kleinen Flamme verflüssigt, dann aus einer Pipette 10 cc Methylalkohol zuerst tropfenweise unter stetem Erwärmen und Schwenken des Kölbchens, dann der Rest rasch ohne Erwärmen zugesetzt und einige Stunden im Keller der Ruhe überlassen. Hiernach wird durch ein gewogenes Filter filtrirt, Kölbchen und Filter nach und nach mit 5 cc Methylalkohol nachgewaschen und bei 60—70° getrocknet, dann gewogen. Die so erhaltene Säure ist von gelblichem Aussehen und auch noch nicht ganz rein, denn zum Theil schmilzt auch sie noch während des Trocknens bei 60—70°; sie ist aber reiner als die nach dem Kraft'schen Verfahren erhaltene Säure. So schmelzen die beim Trocknen fest gebliebenen Antheile erst bei 110°, während die Kraft'sche Säure schon beim Trocknen ganz schmilzt und je nach der Beschaffenheit des Extractes gelb bis dunkelgrün aussieht.

Eine Methode zur *Prüfung von Extr. Hydrastis fluid.* auf Hydrastin machte A. Hegland<sup>1)</sup> bekannt. Man dampft 10 g des Extractes zur Sirupsdicke ein, spült es mit Wasser in einen Schüttelcylinder und füllt mit Wasser wieder zu 10 g auf. Dann macht man mit Ammoniak alkalisch und schüttelt einmal mit 30 g und dann noch zweimal mit je 15 g Aether aus. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen werden in einen zweiten Schüttelcylinder abgefüllt, mit 10 cc Wasser gewaschen, das Wasser dann mit etwas Aether ausgeschüttelt und dieser Aether dem anderen noch zugefügt. Dann giebt man 0,2 g Oxalsäure hinzu, destillirt aus einem Kolben den Aether ab und nimmt den Rückstand mit 3 cc warmen Wassers auf. Nach dem Erkalten filtrirt man durch fettfreie Watte in einen Schüttelcylinder und spült auch den Destillirkolben 4—5 Mal mit je 3 cc warmen Wassers nach. Dieses Wasser wird ebenfalls in den Cylinder filtrirt. Dann macht man die wässrige Lösung wieder mit Ammoniak alkalisch und schüttelt sie, wie oben angegeben, wiederum mit 30, 15 und 15 g Aether aus, filtrirt den Aether durch trockne Watte in ein tarirtes Kölbchen und wäscht die Watte mit 5 cc Aether nach. Dann wird der Aether abdestillirt und das Kölbchen im Wasserbade bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Dabei bleibt das Alkaloid als gelbe Masse zurück, die in Alkohol und saurem Wasser voll-

1) Nederl. Tijdschr. v. Pharm.; d. Pharm. Ztg. 1896, 518.

kommen löslich ist. Nach langsamem Verdampfen hinterlässt die alkoholische Lösung schwach gelb gefärbte Krystalle von reinem Hydrastin.

*Ueber die Bestimmung des Hydrastins und Berberins in Extractum Hydrastis canadensis; von H. Beckurts<sup>1)</sup>.*

Die Bestimmung des Hydrastins, auf dessen Gehalt die blutstillende Wirkung der Wurzel beruht, ist nach dem vom Verf. für andere Extracte angegebenen Verfahren ohne weiteres nicht ausführbar, da hierbei ein recht unreines Hydrastin isolirt wird <sup>2)</sup>. Das gleiche ist bei Befolgung der Helfenberger Kalk-Aether-Methode und eines von Stoecker <sup>3)</sup> angegebenen Verfahrens der Fall. Stoecker dampft 10 g Extract mit 1 g Calciumhydroxyd auf 5 g ein, mischt mit 20 g Aetzkalk und zieht das Pulver im Percolator mit Weingeist aus. Nachdem die ablaufenden Tropfen auf Zusatz einer Lösung von Kalium-Quecksilberjodid kein Alkaloid mehr erkennen lassen, wird der Alkohol abdestillirt, der bei 100° getrocknete Rückstand mit 40 cc Aether und darauf noch einmal mit 10 cc Aether ausgeschüttelt. Den vereinigten ätherischen Lösungen entzieht man das Hydrastin durch Schütteln mit schwefelsäurehaltigem Wasser und fällt aus der sauren wässrigen Lösung das Alkaloid durch Ammoniakflüssigkeit, sammelt, wäscht aus, trocknet und wägt. Stoecker fand den Alkaloidgehalt zu 2,06 %.

Sehr zuverlässige Resultate wurden nach den auf Veranlassung des Verf. von W. Schultze angestellten Versuchen erhalten, wobei das folgende Verfahren eingeschlagen wurde: „10 cc Extr. Hydrastis fluid. werden mit 20 cc Bleiessig versetzt; die Mischung wird mit Wasser auf 100 cc verdünnt. 50 cc des Filtrates werden zum Ausfällen des Bleis mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und wiederum auf 100 cc verdünnt. Von der Mischung werden 50 cc abfiltrirt, und diese, welche 2,5 cc Extr. Hydrast. fluid. entsprechen, auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Alkohols erwärmt. Der Rückstand wird in einem Scheidetrichter mit wässriger Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht und dreimal mit je 20 cc Aether ausgeschüttelt. Von den in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchen vereinigten ätherischen Auszügen wird der Aether abdestillirt, der Rückstand drei- bis viermal mit kleineren Quantitäten Aether wieder aufgenommen und auf dem Wasserbade wieder abgedampft unter gleichzeitigem Einblasen von Luft, um etwa noch vorhandene Spuren Ammoniak zu entfernen. Der Rückstand wird mit 5 cc  $\frac{1}{10}$  Norm.-Salzsäure aufgenommen, und die überschüssige Säure nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade mit  $\frac{1}{100}$  Norm.-Alkali unter Benutzung von Conchenilletinctur als Indicator zurücktitrirt. Durch Subtraction der hierzu verbrauchten cc  $\frac{1}{100}$  Norm.-Alkalilösung von 50 erfährt man die Anzahl cc  $\frac{1}{100}$  Norm.-

1) Apoth. Ztg. 1896, 552.

2) Vergl. Apoth. Ztg. 1891, No. 78, 79,

80.

3) Festschr. d. Holl. Ges. f. d. Entwickel. d. Pharmacie. 1892.

Salzsäure, welche zur Sättigung des in 2,5 cc des Extractes enthaltenen Hydrastins verbraucht sind und durch Multiplication derselben mit 0,00383 die Menge des Hydrastins selbst, denn 1 cc  $\frac{1}{100}$  Norm.-Salzsäure entspricht 0,00383 g Hydrastin.“ Das Verfahren ergab gut übereinstimmende Resultate.

Das Verfahren von Linde<sup>1)</sup> ergab mit den nach obigen Verfahren erhaltenen Werthen völlig übereinstimmende Zahlen, so dass beide zur Werthbestimmung das Extr. Hydrast. canad. sehr wohl brauchbar sind. Entgegen der Annahme von Linde fand Verf. aber, dass Hydrastin recht wohl auf acidimetrischem Wege bestimmt werden kann, also nicht nothwendig gewogen werden braucht (s. oben).

Nach dem von Hegland (s. S. 587) zur Bestimmung des Hydrastins im Extr. Hydrastis fluidum angegebenen Verfahren erhält man wie bei den anderen erwähnten Verfahren nur ein stark verunreinigtes Hydrastin.

Zur Darstellung von *Succus Liquirit. depuratus* direct aus der Wurzel, also mit Umgehung der vorherigen Darstellung von rohem Succus Liquiritiae, wurde folgende Anleitung gegeben<sup>2)</sup>: 10 Th. Süssholz werden mit 40 Th. Wasser und mit 1 Th. Salmiakgeist angerührt, eine Stunde lang gekocht und abgepresst. Der Rückstand wird mit 30 Th. Wasser wieder eine Stunde gekocht und abgepresst. Die gemischten Flüssigkeiten dampft man dann auf freiem Feuer auf ca. 25 Th. ein, versetzt sie mit wenig Salmiakgeist und lässt absitzen. Der klare Auszug wird nun im Dampfbade zu einem dicken Extract eingedampft. Die Ausbeute soll etwa 50 % betragen.

*Ueber die Prüfung und Werthbestimmung von Malzextract unter specieller Berücksichtigung von Verfälschungen mit fremden Zuckern und Dextrin*, haben P. Korn und E. Bandke gearbeitet<sup>3)</sup>.

Die erste Arbeit, von P. Korn, löst die Aufgabe in der Weise, dass einmal der Gehalt an Gesammtzucker und Dextrin quantitativ getrennt wird und dann durch partielle und volle Inversion die drei in Frage kommenden Zuckerarten vermöge ihres verschiedenen Reductionsvermögens gegen alkalische Kupferlösung bestimmt werden. Zur Trennung von Zucker und Dextrin bringt Korn das zu prüfende Extract mit Sand und Alkohol in eine feste Form, extrahirt in einem besonders construirten Apparate mit Alkohol, erschöpft den Rückstand mit Wasser und bestimmt in beiden Lösungen den Trockenrückstand, der nach Abzug der Asche bei der spirituellen Lösung den Dextringehalt, bei der wässerigen den Gesammtzuckergehalt angiebt. Die Bestimmung der drei Zuckerarten Maltose, Dextrose und Saccharose stützt sich auf das verschiedene Verhalten derselben gegen alkalische Kupferlösung und auf die Möglichkeit, durch partielle Inversion mittels

1) Dieser Bericht 1895, S. 516.

2) Südd. Apoth. Ztg.; d. Pharm. Ztg. 1896, 678.

3) d. Apoth. Ztg. 1896. 945.

Invertins in schwach saurer Lösung den Rohrzucker, durch längere Einwirkung etwas stärkerer Säuren auch die Maltose zu hydrolysiren, in Invertzucker resp. Maltose überzuführen. An Stelle der Fehling'schen Lösung hat Verfasser der Ost'schen Lösung den Vorzug gegeben, welche vor ersterer wesentliche Vortheile besitzt. Man mischt in einem Kölbchen 50 cc Ost'scher Lösung mit 25 cc Zuckerlösung, der man annähernd die Concentration giebt, dass nur noch wenig Kupfer gelöst bleibt, senkt dann die Kölbchen in ein zum Sieden erhitztes Wasserbad und erhitzt den Inhalt des Kölbchens genau 10 Min. lang auf 100°. Man kann nun entweder maassanalytisch oder gewichtsanalytisch das reducirte Kupferhydrat bestimmen. Die Inversion des Rohrzuckers vollzog Verf. mit Hülfe von 0,05 g Invertin und 0,05 g HCl auf 100 cc einer Lösung von 2 % Maltose und 0,2 % Saccharose bei dreistündiger Einwirkung bei 60°. Die Maltose invertirte er, indem er 50 cc der obigen Zuckerlösung (etwa 10 %ig) mit 18 g verd. Schwefelsäure (1 + 5) und 32 g Wasser 4 Stunden im Dampfbade erwärmte. Die sehr ausführlich geschilderten Details des Verfahrens wolle man aus der Originalarbeit in den Ber. Pharm. Ges. ersehen.

Die zweite Arbeit, von E. Bandke, sucht auf einem wesentlich anderen Wege zum Ziele zu gelangen. Bestimmungen der Asche, der Trockensubstanz und Phosphorsäure ergaben keine befriedigende Resultate, dagegen gelang es dem Verfasser das Dextrin zu bestimmen, indem er von 2 %igen, auf Trockensubstanz berechneten Extractlösungen 10 cc bis 70 cc mit dest. Wasser verdünnte und 30 cc Alkohol zusetzte. Ein reines Malzextract liefert hierbei eine deutlich opalescirende aber durchsichtige Flüssigkeit, schon bei einem Zusatz von 10 % Dextrin ist die Flüssigkeit kaum noch durchscheinend, während bei einem Gehalte von 20 % Dextrin die Flüssigkeit durch eine deutliche Abscheidung undurchsichtig getrübt wird und sich schon im Verlaufe einer halben Stunde ein Niederschlag am Boden ansammelt. Aus dem Volumen des Niederschlages lassen sich in der Praxis leicht Schlüsse auf den quantitativen Gehalt an Dextrin ziehen. Beimengungen von Zuckern hat Verf. durch Gärversuche nachzuweisen versucht. Zwei Hefen: *Saccharomyces exiguus* und Milchzuckerhefe (Prof. E. Fischer) greifen Maltose nicht an, wohl aber alle anderen Zuckerarten. Zu diesen Proben verwandte Verf. 1 %, wieder auf Trockensubstanz berechnete Malzextractlösungen. Er füllte mit 10 cc solcher Lösungen Einhornsche Saccharimeter und impfte dann mit einer der Hefen unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln. Die so beschickten Saccharimeter liess er bei 36° 24 Stunden stehen. Während bei reinem Malzextract nicht die geringste Kohlensäureentwicklung zu beobachten war, trat die Flüssigkeit bei einem Gehalt von 10 % Traubenzucker um zwei, bei 20 % um vier Theilstriche und gleichmässig so fort in den in 25 Theile getheilten Gefässen zurück.

Ueber die schnelle *Untersuchung des Malzextractes auf Diastase*

hat Conroy<sup>1)</sup> in der Liverpooler Chem. Gesellsch. einen Vortrag gehalten. Derselbe hat die Erfahrung gemacht, dass der Diastasegehalt der verschiedenen Handelsmarken von Malzextrakt sehr schwankt; er hat sogar Extracte angetroffen, in denen nur noch Spuren von Diastase nachzuweisen gewesen sind, und machte deshalb auf die Nothwendigkeit der öfteren Prüfung dieser wichtigen diätetischen Präparate aufmerksam. Die Prüfungsmethode, welche er angegeben hat, lehnt sich im Princip an die von C. Junck empfohlene Bestimmungsart mittels Jod und Stärke an, ist aber etwas vereinfacht. 100 g Stärke werden drei Minuten lang mit 60 g Wasser gekocht, die Flüssigkeit auf 100° F. (43,3° C.) abgekühlt und eine Lösung von 10 g des Malzextractes in 15 g Wasser zugefügt. Dann erhält man die Mischung auf 100° F. (37,7° C.) und prüft von Minute zu Minute, ob in derselben durch Jod noch eine Stärkereaction hervorgebracht wird. Gutes Malzextract soll nach Conroy schon nach 5—6 Minuten sein gleiches Gewicht Stärke lösen (Junck gestattet einen Zeitraum von 10 Minuten unter ganz ähnlichen Verhältnissen (Realencykl. der Ph.). An anderer Stelle derselben Zeitschrift wurde sogar nur die Zulassung eines Zeitraumes von 2—3 Minuten empfohlen und darauf hingewiesen, dass nicht das Verschwinden der blauen Jodreaction, sondern der Farbumschlag von Blau in Roth als Endreaction zu betrachten sei.

*Rhamnus saccharatus*. Unter diesem Namen führt de Vrij<sup>2)</sup> ein Arzneimittel in die Praxis ein, welches in gleicher Weise wie seine China liquida, sämmtliche wirksame Bestandtheile der Droge in einer gleichen Gewichtsmenge des Präparates enthält. Man verschafft sich zunächst die nöthige Menge mindestens einjähriger Rinde von *Rhamnus Frangula* und bestimmt die Menge des trockenen Extracts aus 100 g derselben. Der Extractgehalt ist selbstverständlich in jedem Quantum der angeschafften Rinde verschieden und muss deshalb stets von neuem bestimmt werden. Sobald dies geschehen ist, bereitet man aus der Rinde im Vacuum ein trockenes Extract, welches unmittelbar nach seiner Herstellung mit vorher gut getrocknetem Milchzucker gemischt wird, und zwar in dem Verhältniss, dass x Extract plus y Milchzucker 100 Theilen der angewendeten Rinde gleich sind. Mit Hinsicht auf den verschiedenen Extractgehalt der angeschafften Rindenposten muss das einmal festgestellte Verhältniss zwischen Extract und Milchzucker unverändert beibehalten werden. Hat die gebrauchte Rinde 15 % Extract ergeben, so muss das davon hergestellte Gemisch ebenfalls 15 % enthalten. Wenn man sorgfältig gearbeitet hat, so soll das homogene Pulver alle wirksamen Bestandtheile eines gleichen Gewichtes der Rinde betragen. Das Pulver ist ziemlich hygroskopisch und muss daher dementsprechend aufbewahrt werden.

1) Chem. and. Drugg. 1896, 622; d. Pharm. Ztg. 1896, 894.

2) Pharm. Weekbl. 1896, No. 27.



*Darstellung von Extract. Secalis cornuti fluidum.* Zur Bereitung eines haltbaren, sicher wirkenden Mutterkornextractes gab Gaudin<sup>1)</sup> nachstehende Vorschrift: Man pulvert 500 g *Secale cornutum* und mischt sie mit 1,5 g Weinsäure und 50 g Knochenkohle. Dieses Gemenge wird mit 50 g Aqua Laurocerasi und mit einer gnügenden Menge destillirten Wassers angefeuchtet, in einen Percolator gebracht, 12 Stunden macerirt und dann mit (ca. 3 L.) Wasser percolirt, dem man zur Verhinderung der leicht eintretenden Zersetzung der Colatur eine Wenigkeit Aqua Laurocerasi zusetzt. Die Colatur wird auf dem Wasserbade möglichst schnell zur Sirupconsistenz eingedampft und mit 2,5 g Calc. carbonic. versetzt. Nach zwölfstündigem Stehenlassen prüft man einige Centigramme des Extractes auf den Wassergehalt desselben, um zu erfahren, wieviel 90%iger Alkohol zugesetzt werden muss, um eine Flüssigkeit von 75 % Alkoholgehalt zu erlangen, damit die Mykose und die Phosphate ausgefällt werden. Wenn der gefundene Wassergehalt gleich E ist, so berechnet man die nöthige Alkohol-

menge nach der Formel  $\frac{79 \times E}{21}$ . Nach Zusatz des Alkohols,

Schütteln, 24stündigem Absetzen und Filtriren erhält man eine klare Flüssigkeit, welche sofort wieder eingedampft werden muss. Dann fügt man 0,75 g Salicylsäure und soviel destillirtes Wasser hinzu, dass die erhaltene Menge des Fluidextractes derjenigen des in Arbeit genommenen Mutterkorns gleich ist, also bis zu 500 g.

*Extractum Strychni.* A. Partheil<sup>2)</sup> hat gefunden, dass sich weder die Extractionsmethode von van Ledden-Hülsebosch, noch andere Perforationsmethoden zur Alkaloidbestimmung im Strychnos-extracte gut eignen. Der von van Ledden-Hülsebosch vorgeschlagene, auch in diesen Berichten näher beschriebene Extractionsapparat hat den Nachtheil, dass sehr leicht mit den Aetherdämpfen auch geringe Spuren des Extractions-gutes mit fortgerissen werden und so der weiteren Untersuchung verloren gehen können. Besser hat sich der von van Rijn vorgeschlagene, seinerzeit ebenfalls erwähnte Apparat erwiesen. Die von Dieterich angegebene Kalkäthermethode verwirft Partheil, dagegen erkennt er die Brauchbarkeit der von Beckurts beschriebenen Ausschüttelmethode mit Chloroform und Aether an, nach welcher er meist bessere Alkaloidausbeuten erlangt hat. Wohl die sicherste Art der Werthbestimmung von Extr. Strychni ist seiner Meinung nach jedoch die von ihm und Schmidt ausgearbeitete Titrirung der nach B. polirten Alkaloide mittels Jodeosin und Aether. Die Bedenken, welche von Dieterich gegen dieses Verfahren erhoben worden sind, und die sich hauptsächlich auf die meist zu beobachtende Alkalinität des Glases zurückführen

1) Rép. de Pharm. 961. 1; d. Pharm. Ztg. 1896, 57.

2) d. Pharm. Ztg. 1896, 650.

lassen, machte Partheil durch Bekanntgabe eines sehr einfachen Verfahrens zur Darstellung absolut alkalifreien destillirten Wassers gegenstandslos. Er gab allerdings die Gefährlichkeit der durch alkalische Gläser oft verursachten Täuschungen zu, empfahl aber gleichzeitig die sehr einfache Methode, die betreffenden Gläser erst mit Salzsäure und dann so lange mit Wasser auszuspülen, bis Jodeosin keine Reaction mehr erkennen lässt. Absolut neutrales Wasser bereitet man sich ebenso leicht dadurch, dass man reines destillirtes Wasser in eine auf die oben beschriebene Art vorbereitete Flasche füllt, sie mit einer fingerhohen Schicht Aether bedeckt und dann Jodeosin und  $\frac{1}{100}$  Normal-Schwefelsäure bis zur Neutralisation zusetzt. Solches Wasser bleibt wochenlang farblos.

#### Liquores.

*Kresolseifenlösung mit freier Fettsäure* gewinnt man nach einem patentamtlich geschützten Verfahren in einfacher Weise durch Vermischen von 200 Th. Kresol mit 25 Th. einer 35%igen Natronlauge und Zufügen von 100 Th. Olein und 75 Th. Wasser; letzteres wird nach der Verseifung zugesetzt. Kresolseifen vermögen beträchtliche Mengen freier Fettsäuren zu lösen, verlieren dadurch aber keineswegs ihre Löslichkeit in Wasser und gewinnen die Eigenschaft, in verdünnter Lösung als Desinfectionsmittel für ärztliche Instrumente und die Haut angewendet, nicht wie Lysol u. s. w. schlüpfrig zu sein<sup>1)</sup>.

*Liquor Ferri manganati saccharati.* 200 Ferr. oxyd. sacch. löst man in 700 g Aq. destill. und andererseits 3,7 g Mangan. chlor. crist. in 14 g Aq. destill. Beide Flüssigkeiten werden gemischt und eine Lösung von 3 g Acid. citric. in 15 g Aq. destill. und 6,5 g Liquor. Ammon. caust. zugefügt. Das Ganze wird dann mit 50 g Spir. dilut., 3 g Tinct. cort. Aurant., 1,5 g Tinct. arom., 1,5 g Tinct. Vanillae und 1 Tropfen Aeth. acetic. versetzt<sup>2)</sup>.

#### Olea.

*Oleum carbolisatum.* Zur Bestimmung des Phenols im Carbolöl brachte Partheil<sup>3)</sup> folgendes sehr einfache Verfahren in Vorschlag: Man schüttelt eine genau gewogene Menge (etwa 10 g) des Oeles in einen Scheidetrichter mit mässig concentrirter Kalilauge, wobei sich eine ölige und eine vollständig klare alkalisch-wässrige Schicht bildet (bei Anwendung von verdünnter Lauge würde sich eine Emulsion bilden). Die alkalische Lösung wird dann von der Oelschicht getrennt und das Phenol nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure auf bekannte Weise bestimmt.

Ein *Oleum Hydrargyri cinereum*, wie es Neisser und Andere vorschreiben, stellt Miehe<sup>4)</sup> nach folgender Vorschrift dar: Hydrargyri dep. 20 Th., Alapurini 5 Th., Paraffini liquid. 15 Th.

1) Pharm. Centralb. 1896, 833. 2) Zeitschr. d. Oesterr. Ap.-Vereins 1896, 14 3) d. Pharm. Ztg. 1896, 650. 4) Apoth. Ztg. 1896, 97.

Man extingirt erst das Metall mit dem Alapurin und verdünnt dann mit Paraffinöl. Ein so dargestelltes 50%ig. Präparat soll keine Metallkugeln abscheiden, dickflüssig bleiben und eine möglichst genaue Dosirung des zur Injection gelangenden Quecksilbers ermöglichen. Auch hier, wie später bei der Besprechung der Arbeiten des Verfassers über Ungt. durum und molle müssen wir darauf hinweisen, dass die Anwendung von Paraffinöl besonders zu Injectionen bedenklich erscheint. Es dürfte sich empfehlen, Versuche anzustellen, ob das Ungt. Hydrarg. forte aus Alapurin nicht auch mit Olivenöl sich verdünnen lässt.

*Sterilisirtes Jodoformöl* wird von J. Guhl in Stein am Rhein dargestellt. Dasselbe ist eine krystallhelle, sich auch nach Jahren nicht zersetzende Lösung von Jodoform in Mandelöl, welche höchstens bei niedriger Temperatur nach langer Zeit aus der ganz gesättigten Lösung grosse tafelförmige Krystalle absetzt. Das Präparat kommt in sterilisirtem Zustande in den Handel.

*Jodeisenleberthran.* Ein Präparat, welches dem Lahusen-schen Jodeisenleberthran sehr ähnlich ist, erhält man auf folgende Weise<sup>1)</sup>. 3 g Jod übergiesst man im eisernen Pillenmörser mit 10 bis 15 g Alkohol absolutus, giebt 10 g Ferrum pulveratum hinzu, rührt so lange, bis die Bildung von Eisenjodür vollkommen geworden ist, filtrirt dann die Lösung des letzteren in 1 kg Oleum Jecoris Aselli album und schüttelt mehrmals kräftig durcheinander.

Den *Nachweis von Jod und Eisen im Jodeisenleberthran* behandelte eine Arbeit von Strobel<sup>2)</sup>. Danach ist eine Zerstörung des Leberthranes zur qualitativen Bestimmung von Jod und Eisen nicht nothwendig. Hat man nur kleine Mengen Jod in Form von Jodiden vor sich, so wird man zur Austreibung des Jods der Chlorjodbildung wegen nicht Chlorwasser, sondern Eisenchloridflüssigkeit nehmen. Das Eisenchlorid zersetzt sich hierbei in  $\text{Cl} + \text{FeCl}_2$ . Das freigewordene Chlor verbindet sich mit dem elektropositiven Theil der Jodverbindung und man hat mit einem Chlorüberschuss, der zu Chlorjod führen würde, nicht zu rechnen. Zum Nachweise des Jods und Eisens im Jodeisenleberthran verfuhr Verf. auf folgende Weise. 60 g des Leberthranes wurden zwei Mal hintereinander mit je 40 g destillirten Wassers 20 Minuten lang im Dampfbade erwärmt, sodann die wässrige Schicht von der öligen durch einen Scheidetrichter getrennt, wobei zwei Mal etwa 38 g des hinzugesetzten Wassers wieder zurückgewonnen wurden. Ein Theil hiervon diente zum Eisennachweise und gab mit einem kleinen Körnchen Kaliumferricyanid versetzt einen blauen Niederschlag von Turnbull's Blau. Mit Sulfoeyankalium erfolgte nur eine ganz schwache Röthung. Das Eisen ist also als Oxydsalz im Leberthran enthalten, da man bei der Bereitung des Präparates Eisen im Ueberschusse zusetzt, um einer Bildung von Eisenjodid vorzubeugen. Weitere 10 g der wässrigen Flüssig-

1) Pharm. Ztg. 1896, 239.

2) Pharm. Wehschr. 1896, No. 25.

keit wurden nach Zusatz von 1,5 cc Eisenchlorid schwach erwärmt und ein Theil davon mit etwas Stärkelösung versetzt. Sofort bildete sich ein blauer Niederschlag von Jodstärke.

### Pastilli. Tablettae.

*Pastilli Guajacoli comp. Amos.* setzen sich nach der Pharm. Post zusammen aus: Acid. arsenicos., Strychnin. hypophosphoros.  $\bar{a}\bar{a}$  0,001, Calc. hypophosphoros., Natr. hypophosphoros.  $\bar{a}\bar{a}$  0,025, Ferr. hypophosphoros. 0,05, Chin. hypophosphoros. 0,02 und Guajacol. carbon. 0,025 pro dosi. Gegen Lungentuberkulose angewendet<sup>1)</sup>.

Den *Nachweis von Ammoniumchlorid in galenischen Präparaten*, z. B. in Salmiakpastillen u. dergl., führt man nach A. B. Johnson<sup>2)</sup> auf folgende Weise: Man erweicht das gepulverte Präparat mit Wasser, setzt Aetzkali hinzu, erwärmt, fängt das hierbei frei werdende Ammoniakgas in Oxalsäurelösung auf und bestimmt durch Titration der übrig bleibenden freien Säure die Menge desselben. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes, wenn man diesen nicht lediglich berechnen will, mischt man die gepulverte Substanz mit der vier- bis fünffachen Menge chlorefreien Calciumcarbonats, füllt das Gemisch in eine am unteren Ende geschlossene Hartglasröhre, welche schon eine Schicht CaCO<sub>3</sub> enthält, reibt das Milchgefäß der Sicherheit halber nochmals mit CaCO<sub>3</sub> aus, füllt dieses ebenfalls in die Röhre und zuletzt noch eine Schicht von reinem Calciumcarbonat. Dann erhitzt man die Röhre bis zu gelinder Rothgluth, indem man an der offenen Stelle beginnt, bis zum vollständigen Verschwinden der zuerst entstehenden kohligen Massen, lässt die Röhre ein wenig erkalten und zersprengt sie dann durch vorsichtiges Aufträufeln von kaltem Wasser. Die so erhaltene mit Glassplittern verunreinigte Glühmasse wird dann mit Wasser angerieben und durch Zusatz von Salpetersäure bis zum Verschwinden der CO<sub>2</sub>-Entwicklung in Lösung gebracht. Die warme Lösung wird filtrirt und in dem Filtrate durch Silbernitrat das Chlor bestimmt.

Eine *neue Tablettenpresse* wurde von der Firma Gg. Jb. Mürrle in Pforzheim construiert<sup>3)</sup>.

In No. 1322/23 des Pharm. Journ. (1895) finden wir eine längere Abhandlung über die zur *Darstellung comprimierter Tabletten* nothwendigen Maschinen und über die Zubereitung der einzelnen Tablettenmassen. Bezüglich der Maschinen wird gesagt, dass dieselben mit peinlichster Sorgfalt rein zu halten sind und dass besonders darauf geachtet werden muss, dass der Stempel glatt und polirt erhalten bleibt. Jedes Abschaben etwa noch anhängender Masse mit dem Messer ist zu vermeiden. Man soll den Stempel vielmehr durch Abwischen mit einem weichen Läppchen oder

1) Pharm. Centralh. 1896, 343.

2) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 11; d. Pharm. Ztg.

3) Pharm. Centralh. 1896, 853 (Abbildg.).

durch Abwaschen reinigen. Die Construction der Maschinen ist eine sehr verschiedene, je nach den Anforderungen, welche der Fabrikant an dieselben stellt. Dieterich giebt in seinem Manuale auf Seite 526 u. ff. die Abbildungen der in Deutschland gebräuchlichsten Tablettenmaschinen, und macht bereits auf Manches aufmerksam, was in der uns vorliegenden Arbeit enthalten ist. Bei der Verarbeitung der Masse ist zu starkes Pressen zu vermeiden, da allzu harte Tabletten nur schwer im Magen zur Lösung gelangen, oft sogar grosse Beschwerden verursachen können. Ein Tablett soll sich leicht mit den Fingern brechen lassen, beim Fallen auf den Erdboden aber nicht zerspringen. Das Abblättern an der Oberfläche lässt sich durch geringes Anfeuchten der Masse mit Wasser, Verringerung des Druckes oder Aenderung des Gewichtes der Tablette verändern. Das Bindemittel muss sich selbstverständlich stets nach den zu verarbeitenden Stoffen richten. Im Allgemeinen wendet man Gummi arabicum, Traganth, Sirup, Dextrin, Wachs, Paraffin (in Aether gelöst), Mastix oder einfach Wasser an. Ebenso richtet sich die zur Präparirung des Stempels zur Verhinderung des Anhaftens etwa zu verwendende Flüssigkeit nach der Art der zu verarbeitenden Masse. Die Löslichkeit und das schnellere Zergehen der Tabletten wird gefördert, wenn man der Masse etwa 5 bis 10 % Stärkemehl zusetzt. Glykose, die von mancher Seite zur Darstellung von Tabletten empfohlen worden ist, soll sich nicht bewährt haben; sie macht dieselben hart und schwer löslich. Wenn man sie anwenden will, so muss sie vorher mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes Wasser verdünnt werden. In solcher Form bietet Glykose den Vortheil, dass die Tabletten wie Bonbons langsam im Munde zergehen. Um die Masse nicht an dem Stempel adhären zu lassen, empfiehlt sich der Zusatz von fein gepulverter, sogenannter französischer Kreide. Auch eine Lösung von Paraffin in Aether wird bei der Verarbeitung trockener Pulver mit Vortheil angewendet. Die Zubereitung der Masse geschieht in zwei Abschnitten. Zuerst werden die Mischungen oder einfachen Pulver granulirt und die so erhaltenen granulirten Pulver dann zu Tabletten verarbeitet. Das Granuliren nimmt man vor, weil es sich gezeigt hat, dass sehr feine Pulver sich weniger leicht zu Tabletten formen lassen, wie körnige Massen. Man bewirkt es durch Anfeuchten der Pulver mit Alkohol allein oder mit Alkohol und Wasser nach vorheriger Zumischung von 10 % Rohrzucker, 5 % Gummi arabicum oder Dextrin. Das angefeuchtete Pulver wird durch ein Sieb gerieben, welches eine dem käuflichen Ammon. chloratum ähnliche Granulirung zulässt und dann scharf getrocknet. Dann fügt man noch ein sogenanntes Schmiermittel hinzu, damit die Beweglichkeit der Masse erhöht und das Anhaften derselben an den Stempel verhindert wird. Zu diesem Zwecke lassen sich Talkum, Lycopodium, Borsäure oder auch ein geruchloser Kohlenwasserstoff (Paraffinöl) sehr gut verwenden. Es ist um so weniger davon erforderlich, je besser die granulirte Masse vorher getrocknet worden war. Von Paraffinöl

sollen schon 20—25 Tropfen auf 1 kg Masse genügen. Von Talkum darf höchstens der vierte Theil des Materials angewendet werden. Wenn lösliche Tabletten hergestellt werden sollen, nimmt man am besten Borsäure, doch muss zuvor erwogen werden, ob dieselbe etwa mit dem zu verarbeitenden Medicamente sich verbinden könnte. Alle diese Hilfsmittel mischt man nicht durch Verreiben unter die granulirten Pulver, da sonst die Granulirung der letzteren verloren gehen würde, sondern möglichst vorsichtig mit der Hand oder mit Kartenblättern.

Die Darstellung von Tabletten lässt sich nicht aus Büchern lernen. Sie erfordert Uebung, maschinelle Kenntnisse und Erfahrung bezüglich der für jeden einzelnen Arzneistoff am besten anzuwendenden Bindemittel, Befeuchtungsmittel und Druckverhältnisse. Für nachstehende Stoffe giebt das Pharm. Journal nach Coblenz folgende Anweisungen: Acid. salicylicum ist wie Carbo Ligni (weiter unten) zu behandeln. Ammonium chloratum kann in wenig angefeuchtetem Zustande ohne Weiteres comprimirt werden. Carbo Ligni und ähnliche Stoffe müssen sehr fein gepulvert und mit 25 % Zucker vermischt werden. Als Bindemittel zur Granulirung kann an Stelle des Zuckers (und Wassers) auch Gelatinelösung angewendet werden. In solchem Falle ist der Masse vor dem Comprimiren Talkum zuzusetzen. Chininum sulfuricum wird wie Holzkohle behandelt, nur verwendet man an Stelle von Talkum eine ätherische Paraffinlösung. Effervescirende Salze werden in der gebräuchlichen granulirten Form gemischt und dann comprimirt. Extracta sicca werden vor dem Pressen mit Stärkepulver gemischt und granulirt. Extracta spissa verdünnt man bis zur Sirupsconsistenz und fügt dann ungefähr 25 % oder soviel Stärke zu, dass die Granulirung noch möglich ist. Extracta fluida werden zur Sirupsconsistenz eingedampft und ebenso behandelt. Hygroskopische Körper mischt man mit etwa 5 % Gummi arabicum und granulirt mit Hülfe von Wasser. Kalium bromatum, jodatum und chloricum werden lediglich zerrieben (KClOs mit der nöthigen Vorsicht!) und wie Ammon. chloratum behandelt. Natrium bicarbonicum wird wie hygroskopische Körper behandelt. Natrium salicylicum kann mit Gummipulver gemischt und mit Alkohol und Wasser befeuchtet werden. Ebenso gut eignet sich auch Gelatinelösung zur Granulirung, in welchem Falle man vor dem Comprimiren etwas Talkum zufügt. Pepsin wird mit 10 % Zucker gemischt und mittels 50 %igen Alkohols granulirt. Pfefferminztabletten mit Natrium bicarbonic. werden durch Mischen von 450,0 Natr. bicarb., 30,0 Gummi arabic., 60,0 Ammon. carbonic. und 10,0 Ol. Menth. pip., nachheriges Granuliren mit Alkohol und Wasser und Comprimiren dargestellt. Radix Rhei, welche meist mit Natr. bicarbonic. gemischt verarbeitet wird, erfordert einen Zusatz von 10 % Zucker und wird am besten mittels flüssiger Glykose granulirt (1 Th. Glykose, 1 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol). Saccharum Lactis wird, wenn es als Träger irgend eines Arzneikörpers dienen soll, mit 1 Th. Sirup. simpl.

und 2 Th. Wasser granulirt. Salol und Phenacetin mischt man am besten mit etwas Stärke, granulirt mittels Alkohol und comprimirt nach dem vollständigen Trocknen. Salze mit Krystallwasser zerreibt man fein, mischt 5 % Gummipulver dazu, befeuchtet mit Wasser und granulirt. Dann pulvert man nochmals, mischt mit 10 % Zucker, befeuchtet wiederum mit Wasser und granulirt. Das Trocknen muss sehr vorsichtig bei gelinder Wärme geschehen. Dann erst wird comprimirt<sup>1)</sup>).

Einige Vorschriften zu sogen. *Tabloids* veröffentlichte die englische Firma Burroughs Wellcome u. Co. Anästhesirende Tabletten nach Dr. Schleich werden in drei Stärken dargestellt, und zwar bestehen dieselben gleichmässig aus Morph. muriatic. 0,06—2,4 und Natr. chlorat. 0,06—0,3 mit einem Zusatze von 0,06—0,3 Gramm, 0,06—0,6 g oder 0,06—6,0 g Cocain. muriatic. pro dosi. Jede Tablette wird in der 100fachen Menge Wassers gelöst und bildet dann ein mehr oder weniger starkes, subcutan anzuwendendes Anaestheticum. Ceriumoxalattabletten werden auf die gewöhnliche Weise mit 0,3 g Cerium oxalic. dargestellt. Zu Lithium citric. effervescens werden 0,25 g eines dem Magnes. citric. effervescens analogen Präparates verarbeitet. Ebenso bringt die genannte Firma auch das als Ersatz für Lysidin empfohlene Lithiumbitartrat als brausendes Salz in Tabletten zu 0,3 g in den Handel. Antipyrin-Coffein-Tabletten bestehen aus 0,18 g Antipyrin und 0,06 g Coffein<sup>2)</sup>).

Die von Notbohm<sup>3)</sup> ausgeführte Bestimmung des Coffeins in *Coffeintabletten* und des Santonins in *Santonintabletten*, zu welchem Zweck dieselben gepulvert und mit Chloroform extrahirt wurden, ergab für Coffeintabletten im Durchschnitt Fehlbeträge von etwa 10 % Coffein, während die Santonintabletten geringere Abweichungen erkennen liessen. Auch bei der Bestimmung der Salicylsäure in *Salicylsäurekapseln* durch Extraction der letzteren mittels Aether konnten nur verhältnissmässig geringe Fehlbeträge festgestellt werden.

#### Pilulae.

Zur besseren Haltbarkeit und zur Verdeckung des üblen Geschmackes empfahl Ch. de Houck<sup>4)</sup> das *Ueberziehen der Pillen mit Paraffin*. Man schüttelt dieselben in eine auf höchstens 80° erwärmte runde Schale, fügt etwas Paraffin in feinen Spähnen hinzu und agitirt so lange, bis dasselbe geschmolzen und gleichmässig vertheilt ist. Dann wird die Schale mit einer darauf passenden zweiten Schale überdeckt und bis zum Erkalten tüchtig rotirt, darauf schüttet man die Pillen auf eine kalte Platte, damit der Ueberzug vollständig hart wird. Auf 1000 Pillen dürfen nur 2—3 g Paraffin. solid. verwendet werden. So zubereitete Pillen lassen, wenn man sie versuchsweise in den Mund nimmt, schon

1) Pharm. Ztg. 1896, 149.

2) Ebenda 1896, 164.

3) Apoth.-Ztg. 1896, 66.

4) Ann. d. Pharm. 1896, 2.

nach wenigen Secunden ihren charakteristischen Geschmack erkennen, ein Zeichen dafür, dass eine sehr dünne Paraffinschicht der Löslichkeit im Magen nicht hinderlich ist.

Das *Gelatiniren von Pillen* lässt sich leicht und zweckmässig mit nachstehender von Cocks<sup>1)</sup> angegebenen Lösung bewerkstelligen: Gelatin. 75,0, Acid. boric. 7,5, Mucil. Gummi Arab. 60,0, Aqu. dest. q. s. ad 210,0. Die mit dieser Lösung überzogenen Pillen lassen die ursprüngliche Farbe deutlich erkennen, wodurch Verwechslungen vermieden werden, und lösen sich im Magen sehr leicht auf. Zum *Lackiren von Pillen* benutzt Cocks eine Mischung von gleichen Theilen Tinct. bals. Tolutani, Mucil. Gummi Arab. und Sirup. simpl.

Das *Rundmachen von Bolus- oder Kaolinpillen*, welches wegen des sehr leichten Zerfalles der halbfesten Massen oft mit grossen Schwierigkeiten oder Zeitverlust verknüpft ist, bewirkt man am schnellsten durch Rotiren der Pillen in einer Hohlkugel mit etwas Talcum und erst nachher vermittels des Rotirens auf dem Pillenbrett<sup>2)</sup>).

Die zahlreichen bisher veröffentlichten Vorschriften zur *Bereitung von Kreosotpillen*, auch die vom D. A.-B. empfohlene, hat Kathrein<sup>3)</sup> geprüft, aber nicht für zweckentsprechend gefunden. Er empfiehlt folgende Masse: Kreosoti 10,0, Pulv. rad. Liquir. 20,0, Albumin. ovi rec. q. s. (5,0), m. f. massa ad pil. No. 100. Jede solche Pille enthält 0,1 g Kreosot. Die Kathrein'sche Vorschrift verdient deshalb Beachtung, weil in derselben Stoffe wie Magnesia, Kaliumcarbonat, Glycerin, Cera u. s. w., die dem Arzte nicht immer erwünscht sind, nicht gebraucht werden.

Zur Herstellung von *Dünndarmkapseln und -Pillen* sind mehrere Verfahren patentirt worden.

Das Verfahren von Apotheker C. Fr. Hausmann in St. Gallen (Schweiz) besteht darin, dass die fabrikmässig fertig gefüllten Kapseln 18 Minuten in eine 0,8 %ige Lösung von Formaldehyd gelegt, mit Wasser abgespült und bei 50° getrocknet werden, wobei die Gelatine, wie bekannt, derartig verändert wird, dass sie zwar im Magensaft unlöslich ist, durch das Pankreasferment im Dünndarm aber aufgelöst wird, so dass das Arzneimittel erst im Dünndarm zur Wirkung kommt. Die Versuche von Weyland<sup>4)</sup> ergaben, dass man je nach der Concentration und Wirkungsdauer des Formaldehyds eine mehr oder weniger schwer lösliche Gelatine erzielen kann. Die Eigenschaften der vorsichtig gehärteten Gelatine sind folgende: 1. Sie ist in Wasser von 38° unlöslich. 2. Siedendes Wasser wirkt bei längerer Einwirkung lösend. 3. In künstlichem Magensaft ist die gehärtete Gelatine äusserst schwer, d. h. erst nach vielen (ca. 10 bis 20) Stunden löslich, und zwar geht dieser Lösung eine Quellung vor-

1) Pharm. Journ. Apoth.-Ver. 1896, No. 6.

2) Journ. de Pharm.

3) Ztschr. d. Oestr.

4) Therap. Monatsh. 1896, Heft 3.



aus. 4. Ochsen-galle löst ebenfalls nach vielen Stunden; eine Quellung wurde hier nicht beobachtet. 5. In künstlicher Pankreasflüssigkeit ist die gehärtete Gelatine sehr leicht (nach 1 bis 2 Stunden) löslich ohne vorausgehende wesentliche Quellung. 6. Die Lösung in Pankreasflüssigkeit geht annähernd gleich schnell vor sich, ob man die gehärtete Gelatine vorher in künstlichem Magensaft digerirt oder nicht.

Die Nachprüfung dieser Versuche durch Sahli ergab stets günstige Resultate. Wenn sich diese Art Dünndarmkapseln bei an Menschen vorzunehmenden Versuchen bewähren, was kaum zu bezweifeln ist, so wird die Firma Hausmann dieselben in den Handel bringen. Nach demselben Patente von Hausmann kann man die Gelatine-kapseln auch behufs Härtung mit Kaliumbichromatlösung behandeln und nach dem Abspülen mit Wasser durch Belichtung härten; die Chromgelatine wird bekanntlich durch Belichtung in Wasser unlöslich. (Ob die Chromgelatine als indifferent anzusehen ist, dürfte jedoch zu bezweifeln sein. Red. der Pharm. Centralh.)

Ein ebenfalls patentirtes Verfahren zur Herstellung von Dünndarmpillen besteht in Folgendem. Man löst Schellack in Boraxlösung, verdampft zur Trockne, befreit den Rückstand durch Lösen in Alkohol und Filtriren von überschüssigem Borax, verdunstet den Alkohol, löst die zurückbleibende, Keratoid genannte, leimartige Masse wieder in Alkohol und überzieht mit dieser Lösung die Pillen. Nach dem Trocknen bewegt man die derartig überzogenen Pillen 2 Stunden lang in 33 %iger Essigsäure hin und her und wiederholt später das Ueberziehen mit Schellack und das Behandeln mit Säure<sup>1)</sup>.

*Pilulae Blandii von geringem Gewicht* stellt W. Lyon<sup>2)</sup> nach folgender Vorschrift dar: Kal. carbonic. sicc. 1,8, Ferr. sulf. sicc. 2,2, Sacchari 0,9, Tragacanth. 0,2, Glycerini gtts. II, Sirup. simpl. gtts. X. M. f. pil. No. 30.

An Stelle der aus gleichen Theilen Ferrosulfat und Aloë bereiteten *Pilulae aloëticae ferratae* wurde eine Mischung von 8 Th. Ferr. sulf. sicc. und 1 Th. Aloë empfohlen<sup>3)</sup>.

A. Delecoeuillerie hat in seiner Arbeit über „das Jod und die Jodpräparate der Belgischen Pharmakopöe“<sup>4)</sup> sein Augenmerk auch auf die *Bestimmung des Jod- bzw. Jodeisengehaltes der Pillen* gerichtet und findet die Methoden von Vollhardt, von Fresenius und die Destillationsmethode mit Eisenaalun, bald aus diesem, bald aus jenem Grunde für nicht besonders geeignet. Er erhitzt je 5 Pillen unter Zusatz von einigen g Kaliumcarbonat im Silbertiegel unter Zerstörung der organischen Substanz zum ruhigen Fliessen und extrahirt mit (ca. 200 cc) kochendem Wasser. Die filtrirte Flüssigkeit zersetzt er durch Salpetrigsäure haltende Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff, oder durch Eisen-

1) Pharm. Centralh. 1896, 360

2) Pharm. Journ. 1896, 1334.

3) Chem. and Drugg.

4) Revue pharm. de Flandres, 1895.

chlorid und titirt wie üblich mit Natriumthiosulfat. Die Resultate waren durchweg befriedigende, zeigten aber auch, wie unzuverlässig die Pillen des Handels oft waren, deren Gehalt schwankte zwischen 0,0025—0,05 g Fe J<sub>2</sub> pro Stück; von 59 Proben hatten nur 19 einen Gehalt von 0,005—0,01 pro 5 Stück.

*Pillenmasse für Methylenblau.* Das Methylenblau, welches sich bei Behandlung der Malaria, des Noma und vor Allem der bösartigen, inoperablen Geschwulst steigender Beliebtheit erfreut, hatte bisher den Nachtheil, dass es bei innerlicher Verabreichung sowohl in Oblaten, als in Gelatine kapseln oder in Pillenform häufig schlecht vertragen und wieder erbrochen wurde. Diesen Uebelstand vermeidet man nach Mosetig-Moorhof<sup>1)</sup>, wenn man als Constituens der Pillen das Teukrin, d. i. Extract. Scordii sterilissimum verwendet. In dieser Gestalt wird das Mittel gut vertragen, während zugleich das Teukrin, ein sicheres Stomachicum, seinerseits den Appetit günstig beeinflusst.

Zur *Bestimmung des Kreosots in Kreosotpillen* eignet sich nach Notbohm<sup>2)</sup> das folgende Verfahren am besten: 50—100 Pillen, deren Gewicht genau festgestellt war, wurden zerrieben und mit 3—4 g Oxalsäure vermischt. Das Gemisch wurde in einem Soxhletschen Extractionsapparate mit Aether extrahirt. Die entstehende ätherische Oxalsäurelösung zerlegt die in den Pillen enthaltene Kreosotalkali- oder -Magnesiaverbindung, so dass das freiwerdende Kreosot in die Lösung übergeht. Die ätherische Lösung wurde mit reinem Natriumbicarbonat versetzt und 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Unter Kohlensäureentwicklung wird dabei die in dem Aether noch gelöste Oxalsäure in Aether unlösliches oxalsaures Natrium übergeführt, so dass der Aether jetzt nur noch Kreosot enthält. Die filtrirte ätherische Lösung wurde aus einem gewogenen Kölbchen durch Destillation von Aether soweit befreit, dass die erwartete Menge Kreosot nur noch etwa mit der doppelten Menge Aether verdünnt ist, und darauf das Kölbchen im Exsiccator über Schwefelsäure 24 Stunden getrocknet und nun gewogen. Nach diesem Verfahren konnte bei 50 % der untersuchten Pillen die vorgeschriebene Menge Kreosot annähernd nachgewiesen werden, während in den anderen Fällen Fehlbeträge von 12 bis 70 % festgestellt wurden.

*Jodkaliumpillen* erhält man nach Duyk<sup>3)</sup> am besten, wenn man 10 Th. Jodkalium fein zerreibt, 3 Th. Benzoë oder Olibanum pulver hinzusetzt und mit Hülfe von einigen Tropfen Alkohol zur Pillenmasse anstösst. Die Pillen werden zwar hart, lösen sich aber trotzdem leicht und schnell im Magensaft. Sie halten sich selbst an feuchter Luft einige Monate; der dünne braunschwarze Ueberzug, welcher sich nach einigen Wochen bildet, besitzt nicht die Reactionen des freien Jods.

1) Centralbl. f. d. ges. Therapie 1896; d. Pharm. Centralb. 1896, 397.

2) Apoth. Ztg. 1896, 66.

3) Rép. de Pharm. 1896, 394.

Zur Darstellung von *haltbaren Pillen mit Natrium jodatum* gab van Gool<sup>1)</sup> folgende Vorschrift: Natr. jodati sicci 4,0, Sacchari plv. 0,4, Aq. dest. 1,0, Amyli 0,6. M. f. pil. No. 40. Man verreibt das Jodnatrium mit dem Zucker, fügt auf einmal das Wasser hinzu, mischt gut durch und stößt die Masse, die ziemlich schnell spröde wird, mit Amylum an. Man nimmt die plastische Masse aus dem Mörser, knetet sie möglichst schnell noch einmal durch und rollt dann auf dem mit Amylum bestreuten Pillenbrett aus. Wegen der Hygroscopicität der Jodnatriumpillen empfiehlt es sich, dieselben zu dragiren oder in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren, nachdem man sie bei gelinder Wärme schnell getrocknet hat.

Eine neue Vorschrift zu *Quecksilberpillen* giebt der Monit. de la Ph. Man fällt aus einer Lösung von 30 g Sapo medicatus mittels einer stark verdünnten Lösung von 13,5 g Sublimat Quecksilberoleat, wäscht dasselbe durch Malaxiren gut aus und verarbeitet es mit Pulv. rad. Liquiritiae zu 100 Pillen, von denen dann jede 0,15 g Oleat oder 0,04 g metallisches Quecksilber enthält. Die fertigen, getrockneten Pillen taucht man in geschmolzenes Salol, wodurch sie für die Magenthätigkeit indifferent werden, indem sie sich erst auf dem Verdauungswege lösen<sup>2)</sup>.

#### Pulveres.

*Originalvorschrift für Pulvis Doveri.* Nach einer Mittheilung im Corresp. Blatt für Schweizer Aerzte befindet sich Dover's Originalvorschrift seines Pulvers in seinem Werke „Ancient physicians Legacy“ und lautet: „Man nehme Opium eine Unze, Salpeter und Cremor tartari von jedem 4 Unzen, Ipecacuanha eine Unze. In einen zur Rothgluth erhitzten Mörser gebe man Weinstein und Salpeter und rühre mit einem Löffel um, bis sie verbrannt sind. Man pulverisire und mische mit dem Opiumpulver<sup>3)</sup>.“

#### Sirupi.

*Bereitung von Sirupen ex tempore.* Forsy Cornet<sup>4)</sup> empfiehlt zu diesem Zwecke, einen sogenannten Granulosezucker nach folgender Weise herzustellen. Es werden die Pflanzenauszüge (wässrige, weingeistige oder weinhaltige) auf  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{6}$  eingedampft, die gleiche oder halbe Menge Alkohol zugesetzt, filtrirt und mit Zucker zur Trockne eingedampft. Dieser Granulosezucker liefert in der entsprechenden Menge Wasser gelöst den betreffenden Sirup, der sich von den frisch hergestellten nicht unterscheiden soll.

Zu der Prüfung des *Sirupus corticis Aurantii* nach Bourquelot (d. Ber. 1895, S. 534) bemerkt E. Dieterich<sup>5)</sup>: Diese

1) Journ. de Pharm.

2) d. Pharm. Ztg. 1896, 229.

3) Pharm. Centralh. 1896, 420.

4) Pharm. Post 1896, No. 2.

5) Helfenberger Annalen für 1895.

Prüfung auf Hesperidin fällt nicht immer gleichmässig aus und ist wenig charakteristisch und darum nicht geeignet, sicheren Anhalt zu geben. Geruch und Geschmack dürften besseren Anhalt bieten.

Zur *Darstellung eines haltbaren Sirupus Ferri jodati* wurde von Galbrun <sup>1)</sup> die Invertirung eines Theiles des vorgeschriebenen Zuckersaftes vorgeschlagen, wodurch jede Oxydation des später gelösten Eisenjodürs unmöglich gemacht wird. Zu diesem Zwecke lässt er je 1 kg Sirup. simpl. mit 0,3 g Jod (in Alkohol gelöst) mischen und einmal aufkochen. Der so behandelte Saft enthält dann genug Invertzucker oder Fruchtzucker, um jede Oxydation des Eisenjodürs zu verhindern.

Zur *Darstellung von Sirupus Foeniculi* verfährt man nach Manteuffel zweckmässig in der Weise, dass man den ungestossenen Fenchelsamen einige Stunden länger mit Wasser stehen lässt und erst dann weiter verarbeitet <sup>2)</sup>.

Die in Frankreich gebräuchlichen *Jodsäfte* und ihre Darstellungsweise hat M. F. Gay <sup>3)</sup> einer eingehenden Kritik unterzogen. Zur Darstellung der Säfte schlug Gay folgende Formeln vor: *Sirupus jodotannicus*: 1 g Jod wird in 12 g Alkohol gelöst und unter Hinzufügen von Wasser mit 1 g Tannin verrieben, bis sich die Tanninjodverbindung gebildet hat, dann fügt man 1000 g Sirup. simpl. hinzu und erhitzt so lange, bis keine Jodstärke-reaction mehr zu erkennen ist. Nach dem Erkalten und Filtriren erhält man einen blassgelben, zusammenziehend schmeckenden Saft, von welchem ein Löffel etwa 0,02 g Jod und 0,02 g Tannin enthält. *Sirupus jodotannicus aus Ratanha*: 1 g Jod wird in 12 g Alkohol gelöst und die Lösung mit je 500 g Sirupus simplex und Sirup. Ratanh. gemischt. Man kocht bis zum Verschwinden der Jodreaction, filtrirt und erhält einen rothen, zusammenziehend schmeckenden Saft. *Sirupus jodogallicus* wird wie Sirup. jodotannicus aus 1 g Jod, 12 g Alkohol, 1 g Gallussäure und 1000 g Sirup. simpl. bereitet. Man erhält einen röthlichgelben, weniger adstringirenden Saft, welcher besser schmeckt als die vorhergenannten. Man kann in derselben Weise Jodsäfte auch mit Sirupus bzw. Tinctura Chinae, Citri, Cort. Aurantior. u. s. w. herstellen.

Die von Bourquelot für *Mel rosatum* angegebene Prüfung auf Gerbsäuregehalt mittels Eisenchlorid (d. Bericht 1895, S. 541) ist nicht beweisend, denn sie kann durch künstlichen Zusatz von Gerbstoff leicht hervorgerufen werden. Der Geruch nach Rosen erscheint E. Dieterich <sup>4)</sup> viel charakteristischer. (Aber auch der Rosengeruch kann durch Zusatz von Rosenöl hervorgezaubert sein; wir haben solche Vorschriften zu *Mel rosatum* schon gesehen. Red.)

1) Monit. de la Pharm. 1896, 549; d. Pharm. Ztg. 596.

2) Pharm. Ztg. 1896, 678.

3) Bull. de Pharm. du S.-E. 1896, 2; d. Pharm. Ztg. 1896, 328.

4) Helfenberger Annal. f. 1895; d. Pharm. Centralh. 1896, 356.

Zur Darstellung von *Vinum und Sirupus Chinae* benutzt man nach Fragner<sup>1)</sup> wie dies auch von Pruyss empfohlen wurde, zweckmässig das bekannte Extr. Chinae liquid. de Vrij. Die Vorschrift zu Vinum Chinae lautet hiernach: Extr. Chinae de Vrij 20 g, Mel depur. 40 g, Tinct. Aurant. cort. 5 g, Spirit. vini Cognac 20 g, Vini albi (seu rubri) 340 g, Sacchari 75 g digere per dies IV, filtra. — Sirupus Chinae erhält man durch Mischen von Extr. Chinae de Vrij 10 g, Sir. Aurant. cort. 90 g und Sirup. simpl. 100 g. Beide Präparate sollen lange Zeit unverändert haltbar sein und stets klar bleiben.

#### Species.

Für die officinellen *Species pectorales*, welche nach A. Henning<sup>2)</sup> verdauungsstörend und ungenügend wirken, empfiehlt derselbe eine Mischung aus Flores Tiliae, Fruct. Anisi stell., Rad. Senegae aa 5,0, Rhiz. Iridis 10,0, Rad. Liquirit., Stipit. Dulcam. aa 15,0, Fruct. Coriandri 20,0, Carrag. 25,0.

Die Vorschrift für *Species pectoral.* Wegscheider, ist nach Schacht folgende: Rad. Alth. 600, Rad. liquirit., Sem. lini, Fruct. Foeniculi aa 450, Fol. Sennae 150.

#### Spiritus.

*Darstellung von Spiritus saponatus.* In No. 26 der Südd. Ap. Ztg. wurde die Anwendung einer stärkeren Kalilauge (an Stelle der officinellen 15 %igen) empfohlen und bei dieser Gelegenheit auf die im Handel befindliche Lauge von 40° Bé hingewiesen. Letztere zu verwenden halten wir nicht für statthaft, da dieselbe bezüglich der chemischen Reinheit nicht im Entferntesten den Anforderungen entspricht, welche das D. A.-B. an den Liquor Kali caust. stellt. Es ist vielmehr rathsam, sich diese concentrirte Lauge aus festem Aetzkali selbst herzustellen, was durch einfaches Auflösen des letzteren leicht geschehen kann. Die Verseifung geschieht auch mit der starken Lauge bei kleineren Mengen am besten im Kolben, bei grösseren Mengen in einem geräumigen Thontopfe auf dem Wasserbade, doch muss letzterer einen gut schliessenden Deckel mit Luftrohr tragen, da sonst zu viel Spiritus entweichen würde. Verf. mischt 6 Th. Oel mit 3 Th. Spiritus und 2,8 Th. der concentrirten Lauge und bewirkt die Verseifung unter häufigem Umschütteln oder Rühren im Dampfbade. Nach 15 bis 20 Minuten soll die Verseifung beendet sein und das noch warme Gemisch hat man dann mit 27 Th. Spiritus und 21,2 Th. Wasser auf 60 Th. aufzufüllen. An anderer Stelle derselben Zeitung wurde folgende Vorschrift zur Darstellung grösserer Mengen von Seifenspiritus als besonders praktisch empfohlen: Kal. caust. 125 g, Aq. destill. 50 g, Ol. Olivarum 600 g, Spiritus 500 g werden durch fleissiges Schütteln ohne jede Er-

1) Zeitschr. d. Oesterr. Apoth. Ver. 1896, 14.

2) Aerztl. Prakt. 1896, I; d. Pharm. Ztg.

3) Apoth. Ztg. 1896, 369.

wärmung gelöst und hierauf 2500 g Spiritus und 2250 g Wasser zugesetzt. Die Verseifung soll sich je nach den zu verarbeitenden Mengen in einigen Stunden vollziehen <sup>1)</sup>).

Einen *Spiritus saponatus aromaticus venalis* stellt man nach C. E. Smith <sup>2)</sup> auf folgende Weise dar: Man löst 75 g Kali carbonic. depur. in 200 cc Wasser, füllt die Lösung in einen 1½ Literkolben, fügt 325 g Ol. Lini und 270 g Alkohol (95 %) hinzu und schüttelt von Zeit zu Zeit kräftig um, bis kein unverseiftes Oel mehr zu erkennen ist. Dann lässt man die Lösung 24 Stunden an einem warmen Orte stehen, fügt 20 g Ol. Lavandulae hinzu, schüttelt bis zur Lösung desselben um, ergänzt mit Wasser zu 1 l und filtrirt das Ganze.

Zu *Spiritus saponatus kalinus Hebrae*, wie er besonders in England noch gebräuchlich ist, gab Gerstl <sup>3)</sup> eine Vorschrift: In eine 500 g-Flasche werden 100 g Leinöl, 100 g Spiritus (91 %) und 40 g Kalilauge (50 %) gewogen und einige Male tüchtig durchgeschüttelt. Die Mischung wird dabei sehr bald gleichmässig und vollkommen klar. In einer zweiten Flasche mischt man unterdessen 230 g Lavendelspiritus, 130 g Spiritus (91 %) und 95 g destillirtes Wasser, fügt dann die Seifenlösung hinzu und filtrirt nach einiger Zeit das Ganze.

Die Entfernung etwa zurückgebliebenen Oels aus *Spiritus saponatus* geschieht am einfachsten und vollkommensten, wenn man den Spiritus an einem kalten Orte in eine Mischung von Eis mit Kochsalz stellt, wonach das festgewordene Oel sich leicht durch Filtration trennen lässt <sup>4)</sup>).

### Suppositoria.

*Lanwer's Suppositorien-Apparat „Ideal“.* Derselbe besteht aus einer doppelseitigen Hohlform und einem sogenannten Kern, welcher correspondirend mit den Vertiefungen der Hohlform konische Form hat und mit umlaufenden Rillen versehen ist. Der Gebrauch des Apparates ist sehr einfach und verfährt man bei der Herstellung von Suppositorien folgendermaassen: Man umwickelt den Kern an dem dickeren oder dünneren Ende (je nach der vorgeschriebenen Grösse) mit dem Umhüllungs-Material (Staniol, Wachspapier etc.), indem man dasselbe durch Herüberstreichen mit der Hand glatt andrückt, wodurch gleichzeitig in der Umhüllung durch die an dem Kern markirten Einschnitte deutlich sichtbare Eindrücke entstehen, bringt nun den so umhüllten Kern in die Hohlform und zieht ihn durch Rückwärtsdrehen wieder aus derselben heraus, so dass alsdann die Umhüllung glatt anliegend in der Form zurückbleibt. Wenn man auf diese Weise eine genügende Anzahl Vertiefungen mit der Umhüllung versehen hat, kann man die inzwischen geschmolzene

1) Pharm. Ztg. 1896, 809.  
d. Pharm. Ztg. 1896, 809.

2) Amer. Journ. of. Pharm. 1896, 4;  
3) Pharm. Centralh. 1896, No. 16.

4) Pharm. Ztg. 1896, 81.

Masse je nach der gewünschten Grösse bis zu einem der markirten Eindrücke eingiessen. Nach dem Erstarren entnimmt man die sauber eingewickelten Suppositorien der Hohlform und hat nur noch nöthig, den überstehenden Theil der Umhüllung mit dem Finger zu schliessen. Für die grösseren Suppositorien, speciell auch für Vaginal-Suppositorien, benutzt man die obere Seite der Form, für die kleineren gangbaren (bis zu 3,5 g) die untere Seite. Man kann mit beiden Formen je vier Grössen (bezw. auch mehr) anfertigen, so dass der Apparat für alle in der Praxis vorkommenden Suppositorien vollständig ausreicht. Preis des kompletten Apparates Mk. 8<sup>1)</sup>).

Die *Darstellung von Ichthyolsuppositorien*. Man schmilzt am besten Cera alba mit der gleichen Menge Ol. Cacao zusammen und mischt der halb erkalteten Masse das Ichthyol zu oder man stösst das Cacaoöl ohne jeden weiteren Zusatz mit dem Ichthyol zur Suppositorienmasse an<sup>2)</sup>).

*Ratanhiasuppositorien* stellt man nach Boutes<sup>3)</sup> folgendermaassen her: Man löst 10 g trockenes Ratanhiaextract in 20 g Glycerin (30°) auf dem Wasserbade, ebenso 10 g Seife in 20 g Glycerin, vereinigt dann beide Lösungen und theilt die Masse.

#### Tincturae.

Die Arbeiten von J. Barclay, Farr und Wright zur *Werthbestimmung von Tincturen* haben durch K. Dieterich<sup>4)</sup> insofern eine Erweiterung erfahren, als Dieterich auch noch die Bestimmung der Säurezahl und der Verseifungszahl der einzelnen Tincturen zur Identifizirung und Werthbestimmung heranzieht, während die oben erwähnten Autoren besonders den Extractgehalt und Alkaloidgehalt derselben berücksichtigten und auch Eug. Dieterich in seinen Helfenberger Annalen grade die Säure- und Verseifungszahlen nur in einzelnen Fällen besonderer Achtung gewürdigt hat.

*Ein Beitrag zur Werthbestimmung und Identificirung von Tincturen*; von K. Dieterich<sup>5)</sup>).

*Homöopathische Muttertincturen*. W. Schwabe<sup>6)</sup> machte darauf aufmerksam, dass nicht die Vorschriften der Gruner'schen Pharmakopöe, sondern diejenigen der Pharmacopoea polyglotta von Schwabe für die Anhänger der Homöopathie maassgebend seien, da die in letzterem Werk enthaltenen Bereitungsweisen den Angaben und Ansichten Hahnemann's genau entsprechen.

Die reizenden Wirkungen der *Tinctura Arnicae* erklärte Hengstebeck<sup>7)</sup> durch die Anwesenheit der Larven der Arnica- oder Bohrfliege (*Trypeta arnicivora* Loew.) resp. deren Eier in den getrockneten Flores Arnica. Diese Larven sollen einen haut-

1) Pharm. Centralh. 1896, 651 (Abbildg.). 2) Pharm. Ztg. 1896, 518.

3) Monit. de la Pharm. 1895, 1947. 4) Pharm. Centralh. 1896, 42.

5) Ebenda 1896, 701.

6) Popul. Ztschr. f. Homöop. 1896, 3—4.

7) Ebenda 1896, 9—10; d. Pharm. Ztg. 1896, 344.

reizenden Stoff enthalten und hierdurch der officinellen Tinctur vesikatorische Eigenschaften verleihen, welche bei empfindlichen Personen Reizungen und Entzündungen der Haut hervorrufen. Verfasser hat deshalb die nach homöopathischer Vorschrift aus der ganz frischen Pflanze zubereitete Tinctur an Stelle der officinellen angewendet, in einzelnen Fällen aber dieselben Reizerscheinungen beobachtet. Er führt diese auf das Vorhandensein eines in der Wurzelrinde befindlichen scharfen Harzes zurück, vielleicht aber können auch die geringen Mengen von in der Wurzel nachgewiesener Ameisensäure die Reizerscheinungen hervorgerufen haben. Jedenfalls empfiehlt Verfasser, was in den meisten Fällen bereits geschieht, die Verwendung von Arnicatinctur zu Umschlägen nur in mit Wasser verdünntem Zustande.

*Tinctura Capsici*, welche in Frankreich gegen Hämorrhoiden und neuerdings mit Nitroglycerin gegen rheumatische Hüftschmerzen angewandt wird, erhält man aus: *Capsicum fastigiat.* (Cayennepfeffer) 1 Th., Alkohol 60% 5 Th.<sup>1)</sup>

*Catechu-Tinctur.* Das Arzneibuch trennt bekanntlich nicht eine aus Pegu-Catechu bereitete von einer aus Gambir hergestellten. K. Dieterich<sup>2)</sup> schlägt deshalb folgende Fassung des betr. Artikels vor: „Zu bereiten entweder aus 1 Theil gepulvertem Pegu-Catechu mit 5 Theilen verd. Weingeist oder aus 1 Theil grob gepulvertem Gambir mit 5 Theilen verd. Weingeist. Die Pegu-Catechutinctur sei von dunkelbrauner Farbe und in dünner Schicht undurchsichtig, ohne hervortretenden Geruch, von sehr zusammenziehendem Geschmack und saurer Reaction. 10 cc Tinctur zeigen mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt eine schmutziggrüne Farbe. 10 cc Tinctur mit gleichen Theilen Wasser verdünnt und mit 10 Tropfen Kaliumchromatlösung im Dampfbade erhitzt zeigen eine Zunahme der schon bestehenden Rothfärbung. Die Gambir-Catechutinctur sei von hellrothbrauner Farbe und schon unverdünnt durchsichtig. 10 cc Tinctur zeigen nach Verdünnung mit gleichen Th. Wasser durch 1 Tropfen Eisenchloridlösung eine länger bleibende Grünfärbung. Dieselbe Menge obiger Verdünnung wird beim Erhitzen mit 10 Tropfen Kaliumchromatlösung im Dampfbade dunkelkirschroth. Schüttelt man 20 cc Tinctur mit 80 cc Wasser, 5 cc Natronlauge und 50 cc Benzin, so zeigt das Benzin schon nach kurzer Zeit im auffallenden Lichte eine intensiv grüne Fluorescenz.

Zu der von Bourquelot für *Extractum und Tinctura Colchici* angegebenen Probe (dieser Bericht 1895, 548) bemerkt E. Dieterich<sup>3)</sup>. Die Reaction ist scharf und sehr charakteristisch. Die violette Färbung ist übrigens besser zu beobachten, wenn man zu der gelben salpetersauren Lösung vom Rande des Schälchens concentrirte Schwefelsäure fließen lässt. In ähnlicher

1) Pharm. Centralh. 1896, 693.

2) Ebenda 1896, No. 52.

3) Helfenberger Annalen für 1895.



Weise kann man natürlich auch bei allen alkaloidhaltigen Tincturen und Extracten die charakteristischen Alkaloidreactionen erhalten.

Wie nothwendig übrigens bei Bezug von Tincturen und Extracten die Anstellung der Identitätsreactionen ist, beweisen mehrere Vergiftungsfälle, welche sich im verflossenen Jahre ereignet haben.

*Tinctura Ferri acetici Rademacheri*; von J. Evers<sup>1)</sup>. Verf. hat in vorschriftsmässig hergestellten Tincturen bis zu 0,0056 % Blei nachweisen können. Derselbe giebt folgende Vorschrift an, welche ein der nach der bekannten Vorschrift hergestellten Tinctur analog zusammengesetztes aber bleifreies Präparat liefert. 254 Th. Calciumcarbonat werden in 1594 Th. destillirten Wassers und 1016 Th. verdünnter Essigsäure gelöst. Andererseits löst man 920 Th. Ferrosulfat in 2720 Th. destillirten Wassers und 800 Th. verdünnter Essigsäure. Beide Lösungen werden unfiltrirt zusammengegossen, die Mischung mit 820 Th. Weingeist (91 %) versetzt und nach einigen Stunden filtrirt. Das Filtrat wird in halbgefüllten Flaschen unter häufigerem Umschütteln und Oeffnen der Gefässe etwa 2 Monate an einem kühlen Orte bei Seite gestellt. Die filtrirte Flüssigkeit besitzt dann die vorschriftsmässige dunkelrothe Farbe, den charakteristischen Geruch, das spec. Gew. 0,979—0,981 und enthält 1,095—1,131 % Fe.

Zu einer der aromatischen Eisentinctur des Berliner Apothekervereins ähnlichen, wahrscheinlich auch als Ersatz für die beliebte Athenstaedt'sche Specialität hergestellten *Tinctura Ferri oxydati sacchar. compos.* gab Fragner<sup>2)</sup> folgende Vorschrift: 75 g Ferr. oxyd. sacch. löst man in 580 g Aq. destill. und fügt hinzu 180 g Sirup. simpl., 165 g Spirit. dilut., 3 g Tinct. cort. Aurant, 1,5 g Tinct. aromatic., 1,5 g Tinct. Vanillae und 1 Tropfen Aether. acetic.

Die in diesem Ber. 1895, S. 549 angeführten Beobachtungen über die zweckmässigste *Darstellung und Aufbewahrung von Tinctura Jodi* hat auch Albert Sapin<sup>3)</sup> gemacht. Derselbe theilte mit, dass die Aufbewahrung der Jodtinctur im Dunklen zwecklos ist. Er hat bei seinen zahlreichen Versuchen gefunden, dass eine dem Sonnenlichte ausgesetzte Jodtinctur innerhalb eines Jahres etwa 17 % ihres freien Jods (als Jodäthyl, Jodwasserstoff u. s. w.) verloren hatte, während sich der Verlust bei einer im Dunklen aufbewahrten Tinctur auf 20 % belief. Der Einfluss der Wärme auf die Jodtinctur ist vollständig belanglos, um so mehr aber muss die Anwendung möglichst reinen Alkohols empfohlen werden. Aus Sapin's Arbeiten und den uns bereits bekannten Thatsachen ergibt sich also, dass es jedenfalls nicht rathsam ist, grössere Vorräthe von Jodtinctur anzufertigen und dass andererseits die Aufnahme der Gehaltsbestimmung in das D. A.-B., wobei der höchste zulässige Verlust etwa 5 % betragen darf, sehr gerechtfertigt erscheint.

1) Pharm. Ztg. 1896, 22.

2) Zeitschr. d. Oesterr. Apoth.-V. 1896, 14.

3) d. Journ. de Chim. et de Pharm. 1896, 8; d. Pharm. Ztg.

Für *Tinctura jodi decolorata* gab Dickinson<sup>1)</sup> folgende Vorschrift: 20 g Jod und 20 g Natr. thiosulfur. werden bei gelinder Wärme in 20 g destillirtem Wasser gelöst, dann abgekühlt und 15 g Ammoniak (10 %) und 150 g Spiritus 90 % zugesetzt. Nach achttägigem Stehen filtrirt man die Mischung und bewahrt das Filtrat in gut geschlossenen Gefässen auf. Das so erhaltene Präparat enthält Jodnatrium, Jodammonium und tetrathionsaures Natron. Der grösste Theil des letzteren wird, da es bald nach der Mischung mit Alkohol auskrystallisirt, durch die Filtration entfernt. Diese farblose Jodtinctur unterscheidet sich von dem früher in Deutschland officinellen Präparat durch einen höheren Gehalt an Alkohol und Ammoniak und soll recht haltbar sein.

Die *Veränderlichkeit der Jodtinctur* hat auch Schäfer<sup>2)</sup> bestätigt, indem er mittheilte, dass eine lege artis dargestellte und zweckentsprechend aufbewahrte Jodtinctur schon nach Verlauf eines Monats den Ansprüchen des D. A.-B. nicht mehr voll entsprach.

Zur *Darstellung einer haltbaren Jodtinctur* hat Vigier<sup>3)</sup> in der Junisitzung der Société de Thérapent. in Paris die Verwendung von 95%igem oder absolutem Alkohol vorgeschlagen. Es soll dadurch die oft zu beobachtende Bildung von JH, wodurch die Jodtinctur ungewöhnlich brennend wirkt, ganz verhindert oder wenigstens für längere Zeit (jahrelang) aufgehoben werden.

*Zur Prüfung von Jodtinctur.* Mischt man nach Gay<sup>4)</sup> 1 Vol. Jodtinctur mit 5 Vol. Wasser, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Jod, welcher  $\frac{7}{10}$  der Totalmenge des Jods beträgt;  $\frac{3}{10}$  bleiben gelöst. Die Tinctur wird durch einen Ueberschuss von Natron, Natriumhyposulfit wie arseniger Säure entfärbt. Zum Beweise, dass die Tinctur mit denaturirtem oder unreinem Alkohol bereitet ist, dient Folgendes: Mischt man 5 cc solcher Tinctur mit 15 cc Wasser, so entsteht kein schwarzer Niederschlag. Mischt man 8 cc Tinctur mit 5 cc Ammoniak, so erhält man an Stelle eines schwarzen Niederschlages einen gelben (Jodoform); die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos, während sie bei reiner Tinctur schmutzig grün ist. Der Geruch ist sehr scharf.

In einer Sitzung der Société de Thérapeutique wurde darauf hingewiesen, dass *Jodtinctur* häufig (wohl nur in Frankreich?) mit Methylalkohol versetzt werde und dass bei Anwendung solcher Tinctur gegen Uterincatarrh heftige Nebenwirkungen eingetreten seien. Die Untersuchung der fraglichen Tinctur erbrachte auch einen Gehalt derselben an Jodwasserstoffsäure (wie solche neben Aethyljodid etc. bei längerem Aufbewahren in normaler Jodtinctur wohl immer gebildet wird). Pouchet schlägt deshalb vor, das Jod in 95%igem oder besser in absolutem Alkohol zu lösen, wodurch die Bildung von Jodwasserstoff vermindert werden soll.

1) West. Drugg.; d. Pharm. Ztg. 1896, 392. 2) Apoth. Ztg. 1896, 93.  
3) Pharm. Ztg. 1896, 518. 4) Journ. de Pharm. et de Chim.  
16. ann. 6. ser. Tome 4, 1896, No. 6.

Von Ferrand wird zugleich aber auch erwähnt, dass die Empfänglichkeit der Kranken hier mit in Frage komme; es sei ein Irrthum, zu glauben, dass eine dicke Haut mehrmalige Pinselungen besser vertrage als dünne Hautstellen<sup>1)</sup>.

Eine sehr einfache *Prüfung der Jodtinctur* auf JH wurde von Pouchet empfohlen<sup>2)</sup>. Bekanntlich trübt sich die Tinctur beim Vermischen mit Wasser durch ausgeschiedenes Jod. Diese Erscheinung soll nicht eintreten, wenn sich JH in wesentlicher Menge gebildet hat.

Einen Beitrag zur Darstellung von Kolapräparaten hat H. Schroeder<sup>3)</sup> durch seine Untersuchungen über das beste Extractionsmittel für die Kolanüsse geliefert. Schroeder hat bei seinen Versuchen folgende drei Menstrua zur *Extraction von gepulverten Kolanüssen* angewendet: starken Alkohol mit 2 % Essigsäure, verdünnten Alkohol mit 2 % Essigsäure und eine Mischung aus 80 Th. starkem Alkohol, 20 Th. Glycerin und 1 Th. Essigsäure. Er erhielt die grösste Ausbeute (0,88 %) an Gesamtalkaloïden durch Maceration mit verdünntem Alkohol und 2 % Essigsäure, während die beiden anderen Mischungen nur 0,69 bezw. 0,76 % Alkaloïde lieferten. Eine Veränderung der Alkaloïde durch Erhitzen der Droge mit Wasser und 1 % Salzsäure (Hydrolyse) konnte Schroeder nicht beobachten.

Einen Vorschlag zur *Darstellung der verschiedenen Opiumtincturen* aus einer einzigen Normaltinctur, welche als Tinct. Opii simplex zu bezeichnen wäre, hat Pruys<sup>4)</sup> näher erläutert.

F. Dietze<sup>5)</sup> machte auf die Schwierigkeiten aufmerksam, welche sich in der Praxis herausstellen würden, wenn die verschiedenen *Opiumtincturen* nach dem Vorschlage von Pruys nur durch Mischen aus einer Normaltinctur dargestellt werden sollten, und betonte besonders auch die Unverträglichkeit einer solchen Darstellungsweise mit den im Auslande gebräuchlichen und auch in deutschen Apotheken mit viel Fremdenverkehr verlangten Opiumpräparaten.

Eine Studie über die *Tinctura Rhei vinosa* veröffentlichte Schweissinger<sup>6)</sup>. Derselbe hatte sich die Aufgabe gestellt, die Brauchbarkeit verschiedener Südweine, die bekanntlich an Stelle von Xereswein zu pharmaceutischen Präparaten verarbeitet werden dürfen, für die Darstellung des Rhabarberweines zu ermitteln. Er machte besonders mit verschiedenen Sorten von Marsala Versuche und kam zu dem Schluss, dass gegen die Anwendung von gutem Marsala zur Darstellung von Tinct. Rhei vinosa durchaus keine Bedenken vorliegen. Das specifische Gewicht der fertigen Tinctur mit Marsala bestimmte er im Durchschnitt zu 1,066, während dasjenige der Sherrytinctur nur 1,055 betrug (Dieterich fand 1,048—1,058, Hirsch gibt in seinem Kommentar mindestens

1) d. Pharm. Centralh. 1896, 861.

2) d. Pharm. Ztg. 1896, 518.

3) Amer. Journ. of Pharm. 1896; d. Pharm. Ztg. 1896, 392.

4) Pharm. Ztg. 1896, No. 77.

5) Ebenda 1896, No. 84.

6) Pharm. Centralh. 1896, No. 34.

1,055 an und der Hager-Fischer-Hartwig'sche Kommentar 1,04 bis 1,07). Der Extractgehalt der aus Marsala bereiteten Tinctur betrug im Durchschnitt 23,38 % gegen 20,92 % in Sherrytinctur, wobei allerdings der bedeutend höhere Extractgehalt des Marsala-Weines im Vergleich zu dem des Sherry (6,58 : 3,91) in Rechnung gezogen werden muss. (Der Hager'sche Kommentar gibt für Tinct. Rhei vinosa 18—21 % Rückstand mit 0,45—0,65 % Asche an). — Interessant sind auch die Ergebnisse, welche Schweissinger bei der Untersuchung der Trübungen erzielte, die dem Defector oft grossen Kummer bereiten. Er sammelte die nach und nach gebildeten Niederschläge, wusch sie mit Wasser aus und trocknete sie. Dieselben zeigten ein hellgelbes, krystallinisches, in Wasser, Weingeist und Aether nur wenig lösliches Pulver und bestanden abgesehen von einigen mitgerissenen Gewebetheilen, aus chrysophansaurem und oxalsaurem Kalk.

Die Mittheilungen von Schweissinger über die *Darstellung von Tinctura Rhei vinosa* haben E. Manteuffel und B. Hirsch zu weiteren dankenswerthen Beiträgen zu diesem Kapitel veranlasst<sup>1)</sup>. Auch Manteuffel hat gefunden, dass die Art des angewendeten Weines auf die Haltbarkeit der Tinctur keinen Einfluss hat, wohl aber die Darstellungsweise. Nach seinen Erfahrungen macerirt man die vom Pulver befreite Rhabarberwurzel, presst ab, lässt mindestens 4 Wochen lang absetzen, bis die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, zieht dieselbe dann mittels des Hebers ab, filtrirt sie und bringt schliesslich auch den Rückstand auf das Filter. Nach Zusatz der erforderlichen Menge Zucker erhält man dann eine so klare Tinctur, dass höchstens noch eine Filtration durch etwas Baumwolle nothwendig wird. Der Schwerpunkt liegt also nach Manteuffel in dem möglichst langen Absetzenlassen an dem Aufbewahrungsorte. Eine Trennung der vorher abkolirten und der abgepressten Flüssigkeiten, wie sie Schweissinger in Vorschlag gebracht hat, halten Manteuffel und Hirsch nicht für zweckmässig. Letzterer machte noch besonders darauf aufmerksam, dass das specifische Gewicht der fertigen Tinctur nicht nur von demjenigen des verarbeiteten Weines, sondern auch von der Qualität des Rhabarbers und dem Trockenzustande des Zuckers abhängig ist. Geringe Rhabarbersorten geben nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ geringe Ausbeuten an Extract und liefern demnach auch Auszüge von verhältnissmässig niedrigem specifischen Gewichte.

Im Anschluss hieran bemerkte Manteuffel über die *Darstellung von Tinctura Zingiberis*, welche bekanntlich oft ähnliche Schwierigkeiten bereitet, dass auch diese mit Vortheil ganz wie der Rhabarberwein bereitet werden kann. Man befreit das Rhizom durch Abspülen mit Wasser sorgfältig von dem anhaftenden Pulver und macerirt dann.

1) Pharm. Centralh. 1896, No. 36 u. 39.

*Tinctura Rhois aromaticae*, welche in neuerer Zeit gegen Enuresis nocturna empfohlen wird, empfiehlt Vulpinus<sup>1)</sup> aus der Wurzelrinde von *Rhus aromatica*, einer amerikanischen Droge herzustellen. Er erhielt durch Digestion mit 90 %igem Weingeiste 1:10 eine bräunlichgelbe Tinctur von herbem Geschmack und saurer Reaction. Das spec. Gewicht betrug 0,84, der Trockenrückstand 2,2 %. Die Tinctur soll täglich mehrmals zu zehn Tropfen gegeben werden.

Zur Werthbestimmung von *Tinctura Strophanthi*, deren Strophanthingehalt der wechselnden Beschaffenheit der Rohdroge zufolge bekanntlich sehr verschieden sein kann, hat J. Barclay<sup>2)</sup> sich eines Umweges bedient, nachdem er eine zuverlässige Methode zur directen Bestimmung des Strophanthins nicht hat gewinnen können. Er bediente sich des Umstandes, dass das Strophanthin durch Hydrolyse sich sehr leicht in das in Chloroform lösliche Strophanthidin umwandeln lässt, von welchem 36,5 Th. 100 Th. Strophanthin entsprechen, und gründete darauf folgenden Untersuchungsang: 50 cc der Tinctur werden mit 50 cc Wasser gemischt und durch Destillation der Alkohol entfernt. Die zurückbleibende filtrirte wässrige Flüssigkeit wurde mit Chloroform geschüttelt und dann 1 Stunde lang auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure digerirt. Dabei bildet sich ein flockiger Niederschlag unter Trübung der Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten dreimal mit kleinen Mengen Chloroform ausgeschüttelt wird. Letzteres wird dann von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, abdestillirt, der bleibende Rückstand von Strophanthidin bei 65° C. getrocknet und das Gewicht desselben zur Umrechnung von Strophanthin durch 0,365 dividirt.

#### Unguenta.

Eine *Salbenmühle* wird von Aug. Zersch in Wiesbaden hergestellt. Dieselbe eignet sich in Folge des damit verbundenen Druckapparates nicht nur zum Bearbeiten von weichen Salben, sondern auch von talgartigen, festeren Gemischen<sup>3)</sup>.

*Zur Beurtheilung der antiseptischen Salben und Oele*; von Scheurlen<sup>4)</sup>.

*Kritik der officinellen Salben und eine neue Salbengrundlage*; von F. Miehe<sup>5)</sup>. In einem längeren Aufsätze kritisirte Verf. die officinellen Salben und gab Vorschriften zu einer neuen Salbengrundlage, welche mit den Eigenschaften der Unveränderlichkeit, Resorbirbarkeit und Billigkeit die Fähigkeit Wasser aufzunehmen vereinigt.

Diese Grundlage sollte in zwei Modificationen, von weicher Consistenz zu Einreibungen und von fester Consistenz zu Deck-

1) Pharm. Centralh. 1896, 10. 2) Pharm. Journ. 1896, 1879; d. Pharm. Ztg. 3) Pharm. Ztg. 1896, 618 (Abbildg.). 4) Arch. f. Hygiene, Bd. XXV, S. 878; s. a. Apoth. Ztg. 1896, 175/6. 5) Apoth. Ztg. 1896, 841 u. f.

salben, hergestellt werden. Nach längeren Versuchen ist es Verf. gelungen, zwei Vorschriften aufzustellen, welche tadellose, allen Anforderungen entsprechende Präparate liefern, und welchen er die Namen *Unguentum molle* und *Unguentum durum* gegeben hat<sup>1)</sup>. I. *Unguentum molle*: Festes Paraffin (D. A.-B.) 22, reines Wollfett 10, flüssiges Paraffin (D. A.-B.) 68 werden bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, kaltgerührt und durch eine Salbenmühle getrieben. II. *Unguentum durum*: Festes Paraffin (D. A.-B.) 40, reines Wollfett 10, flüssiges Paraffin (D. A.-B.) 50 werden bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, kaltgerührt und durch eine Salbenmühle getrieben.

*Unguentum molle* hat Aussehen und Consistenz eines weissen Vaselins. Bei 65facher Vergrösserung sieht man ein homogenes Gerinnsel, in welchem Oeltropfen von Paraffinöl nicht und feste Ausscheidungen von Paraffin nur ganz vereinzelt zu sehen sein dürfen. Diese Salbengrundlage ist unbegrenzt haltbar, billig und leicht herzustellen, hat eine bessere Consistenz als Paraffinsalbe und übertrifft diese auch an Viscosität und in der Fähigkeit, in die Haut einzudringen. Ung. molle giebt mit gleichen Theilen Glycerin eine gleichmässige, geschmeidige Salbe und nimmt mit Leichtigkeit 100 % Wasser auf. Da der Gehalt an Wollfett nur 10 %<sub>a</sub> beträgt, hat sich in dieser Form die Eigenschaft des Wollfetts, Wasser zu binden, potenziert. *Unguentum durum* hat die Consistenz von *Unguentum cereum* und das Aussehen einer mit weissem Wachs bereiteten Salbe. Bei 65facher Vergrösserung sieht man ein Gerinnsel, welchem Ausscheidungen von festem Paraffin einverleibt sind. Die Consistenz dieser Salbengrundlage macht sie zu Decksalben vorzüglich geeignet; Viscosität und die Fähigkeit, in die Haut einzudringen, genügen. *Unguentum durum* nimmt mit Leichtigkeit 10 % und mehr Wasser auf, ist also zur Bereitung von Bleisalbe, Carbonsalbe, ferner von Salben mit essigsaurer Thonerdelösung und anderen antiseptischen Flüssigkeiten geeignet. Gleichzeitig gab Verf. eine Sammlung von Vorschriften zu Salben mit diesen idealen Grundlagen, welcher die in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich und den *Formulae Magistrales Berolinenses* enthaltenen Salbenvorschriften zu Grunde gelegt sind.

Den von Miehle und Anderen vorgeschlagenen *neuen Salbengrundlagen* hat L. Bernegau<sup>2)</sup> noch eine weitere hinzugefügt. Derselbe hatte Gelegenheit gehabt, grosse Mengen von Eigelb zu Nahrungsmitteln und Conserven zu verarbeiten und gleichzeitig auch Versuche angestellt, dieses bekanntlich von den Albuminfabriken in grossen Mengen abgegebene Material zur Darstellung von Crèmes und Salben heranzuziehen. Es hat sich dabei gezeigt, dass das Eigelb in Folge seiner leichten Resorbirbarkeit durch

1) *Unguentum molle* und *Unguentum durum*, sowie die damit hergestellten Salben, sind in der Adler-Apotheke zu Breslau (F. Reichelt), in welcher die ersten Versuche mit diesen neuen Salbengrundlagen gemacht wurden, zu haben.

2) Pharm. Centralb. 1896, 44.

die Haut sehr gut als Kernkörper für Salben benutzt werden kann. So empfiehlt Verfasser z. B. einen Toilettecrème, den er *Vitellin-crème* nennt, nach folgender Vorschrift: Präservirtes Eigelb 1 Th., benzoinirtes Olivenöl 1 Th. und Alapurin 1 Th., welche lege artis verarbeitet und mit Rosenöl oder Cumarin parfümirt werden. Dieser Vitellincreme dürfte sich auch zur Aufnahme medicamentöser Stoffe gut eignen und, wenn dies der Fall ist, eine billige Salbengrundlage liefern, da das Kilogramm präservirtes Eigelb nur 1,20 Mk. kostet. Für Fachgenossen, welche sich dafür interessiren, theilen wir noch mit, dass solches Eigelb von S. Berg Nachf. in Dresden zu beziehen ist.

*Grundlage für Augensalben.* Als nicht reizende Grundlage für Augensalben empfiehlt Jamieson<sup>1)</sup> folgende Formel, welche sich an eine von Unna angegebene anlehnt: Lanolin 6 Th., Oleum Amygdalarum 1 Th., Aqua destillata 1 Th. Empfehlenswerth ist ein Zusatz einer kleinen Menge Borsäure, um dem Ranzigwerden vorzubeugen.

St. Onge<sup>2)</sup> veröffentlichte eine für die Praxis recht brauchbare Studie über die *Mischbarkeit verschiedener Salbengrundlagen mit Wasser, Alkohol und Glycerin*. Im Allgemeinen hat Onge gefunden, dass ein Zusatz grösserer Mengen von Wasser die Salben weiss und schaumig macht. Alkohol verändert das Ansehen derselben wenig, dagegen werden sie durch Glycerin mehr oder weniger durchscheinend. Wenn man eine Salbengrundlage mit Glycerin gesättigt hat, so nimmt sie kein Wasser mehr auf und umgekehrt, während einer mit Alkohol gesättigten Salbe noch Wasser ohne Schaden zugefügt werden kann. Die mit Alkohol und Wasser gesättigten Salben verändern sich in Folge der leichten Verdunstung dieser Flüssigkeiten natürlich schneller als die glycerinhaltigen Präparate. Bei sorgfältiger Aufbewahrung lassen sie sich jedoch gut zwei Monate lang unzersetzt erhalten. Vaseline und ähnliche Salbengrundlagen gewinnen an Aufnahmefähigkeit für Wasser, wenn man etwa 5 % Wachs zusetzt. Die bekannte grosse Absorptionsfähigkeit von Lanolin und wasserhaltigem Wollfett für Wasser und Glycerin konnte Onge bestätigen. Von den zahlreichen Resultaten, welche der Verfasser auf Grund praktischer Versuche erzielt hat, seien nur die folgenden für die deutsche Receptur wichtigeren Thatsachen wiedergegeben. Der Kürze halber möge dabei W. Wasser, A. Alkohol und G. Glycerin bedeuten. Es sind danach im Stände aufzunehmen je 100 Th. Adeps: 15 W., 9,05 A., 100 G.; Adeps benzoatus: 12 W., 6,22 A., 80 G.; Adeps + 10 % Vaseline: 40 W., 4 A., 50 G.; Unguentum leniens: 50 W., 5,68 A., 300 G.; Vaselinum flavum: 10 W., 5,72 A., 100 G.; Vaseline. flav. + 5 % Cera flava: 40 W.; Lanolinum: 200 W., 8,14 A., 200 G.

1) Monatsh. f. prakt. Dermat. 1896, XXIII. 80; d. Pharm. Centralb. 1896, 475.

2) Americ. Drugg. 1896, Juli; d. Pharm. Ztg. 1896, No. 71.

Als *Salbengrundlage* für die heisse Jahreszeit wurde von Cyx<sup>1)</sup> eine Mischung von 2 Th. Vaseline, 1 Th. Lanolin und 1 Th. festem Paraffin empfohlen.

Zur *Conservirung von Salben* hat F. Lester<sup>2)</sup> die Anwendung von Formaldehyd empfohlen. Derselbe fügte zu frisch geschmolzenem Schmalz 1,5 % Formaldehydlösung, rührte gut um und liess das Schmalz dann erkalten. Darauf wurde das Fett längere Zeit der Luft und der Wärme ausgesetzt, doch zeigten sich keine Spuren von Ranzidität oder sonstiger Zersetzung. Ebenso gute Resultate wurden mit Zinksalbe erzielt, während Adeps benzoatus durch Formaldehyd sich nicht conserviren lässt.

*Gelanthum, ein wasserlöslicher Hautfirniss.* Die Bestrebungen Unna's, ein Vehikel aufzufinden, welches die Fixirung der verschiedenartigsten Medicamente auf die Haut gestattet, dabei aber gut trocknend, billig und haltbar ist, haben zu dem erwünschten Ziele geführt, und zwar in der Vereinigung von Gelatine und Traganth (aus ihnen wurde auch die Bezeichnung: Gel—anth gebildet) in gelöstem bez. aufgequollenem Zustande. Zum Behufe der Gelanthbereitung werden die Traganthstücke drei bis vier Wochen in der zwanzigfachen Menge kaltem Wasser unter öfterem Umrühren gequellt, danach über Dampf einen Tag lang erhitzt und schliesslich durch Mull gepresst. Andererseits wird die Gelatine ebenfalls in kaltem Wasser (4 bis 5 Theilen) zum Quellen gebracht und nach längerer Einwirkung eines Dampfüberdrucks, wodurch man der Gelatine einen Theil ihrer Gelatinirungsfähigkeit entzieht, durch den Unna'schen Dampftrichter filtrirt. Dieses Filtrat wie der Traganthschleim werden nach beiderseitiger Vermengung noch ca. zwei Tage im Dampfbade erhitzt, abermals durch Mull gepresst und nun mit 5 % Glycerin, etwas Rosenwasser (besser mit einigen Tropfen Rosenöl) und Thymol (2 : 10000) versetzt. Der fertige Gelanth enthält von Gelatine und Traganth ungefähr je 2 %. Dem Gelanth kann man bis 50 % Ichthyol, bis 40 % Salicylsäure, Resorcin und Pyrogallol, bis 5 % Carbolsäure oder 1 % Quecksilberchlorid untermischen, ohne seine vorzüglichen Firnisseigenschaften zu schmälern. Heilmittel, die, wenn sie mit einander zusammengebracht werden, sich vereinigen oder Fällungen geben, bleiben im Gelanth nebeneinander bestehen und gleichmässig vertheilt, nur empfiehlt es sich, dieselben, wenn sie pulverförmig oder zähflüssig sind, je nach Erforderniss mit Wasser oder Spiritus vor dem Incorporiren anzureiben, Fette und Oele zuvor mit arabischem Gummi zu emulgiren. Das rasche Eintrocknen des Gelanths wird durch Zusatz von 20 % Glycerin oder ca. 40 % Ichthyol nicht beeinflusst. Mit 10 % Fett und etwas Parfüm vermischter Gelanth ist von der Schwan-Apotheke in Hamburg als Gelanthcrème für die Hautpflege im Handverkaufe vortheilhaft eingeführt<sup>3)</sup>.

1) Pharm. Post. 2) West. Drugg. XVIII, 845; d. Pharm. Ztg.

3) Pharm. Centralh. 1896, 815.



Für *Coldcream* empfahl Idelson<sup>1)</sup> nachstehende Vorschrift, welche ein vorzügliches Präparat liefern soll, das sich 1. durch blendende Weisse, 2. prachtvolle Consistenz, 3. anhaltende und gleichmässige Vertheilung des zugesetzten Wassers, und 4. durch gute Haltbarkeit auszeichnet. Man schmilzt 135,0 weisses Wachs, 75,0 Wallrat und 540,0 weisses Vaseline auf gelindem Feuer, colirt die Mischung in eine vorher erwärmte, weithalsige Flasche, giebt in dieselbe allmählich eine heisse Lösung aus 12,0 Borax in 180,0 Rosenwasser und 20 Tropfen Geraniumöl hinzu, schüttelt kräftig durch und giesst den *Coldcream* in's Standgefäss, das an einem kühlen Orte aufzubewahren ist.

Einen Beitrag zur Frage über die Löslichkeit des Cocaïns in Fett und die *Darstellung von Cocaïnsalben* lieferte E. Sage<sup>2)</sup>. Derselbe stellte Vaseline- und Fettsalben mit Cocaïn dadurch her, dass er das Alkaloid in dem geschmolzenen Constituens auflöste und dann die Masse erkalten liess. Bei der mikroskopischen Untersuchung solcher Salben zeigte es sich jedoch, dass das Cocaïn sich nicht mehr in gelöstem Zustande darin vorfand, vielmehr in deutlich ausgebildeten Krystallnadeln vollständig auskrystallisirt war. Löst man dagegen das Cocaïn vorher in Wasser, Olivenöl oder Ricinusöl, so bleibt es auch bei dem späteren Vermischen mit Fett, Vaseline u. s. w. in gelöstem Zustande, eine Beobachtung, die bei der Bereitung von Cocaïnsalben in Rechnung gezogen werden sollte.

*Unguentum Eucalypti* wird von England aus als vorzügliches Rubefaciens zum Beispiel bei Affectionen der Lunge empfohlen. A. C. Abraham<sup>3)</sup> empfiehlt für ihre Darstellung das Mischen von Ungt. Paraffini mit 7,5 Oleum Eucalypti.

Zu den vielen Vorschlägen zur Darstellung eines *haltbaren Unguent. diachylon* fügte M. Denhardt<sup>4)</sup> noch den folgenden zu: In einem geräumigen Kessel werden je 100 Th. frisches Schweineschmalz und Olivenöl mit 90 Th. präparirter Bleiglätte unter Zusatz von Wasser verseift. Die Salbe wird darauf bis zum Erkalten agitirt und nach einigen Stunden nochmals kräftig geschlagen.

*Ueber die Ranzidität der Hebrasalbe* hat K. Dieterich<sup>5)</sup> eingehende Versuche angestellt. Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Versuchen, dass 1. der Zusatz von Wasser zur Hebrasalbe dieselbe haltbarer macht, indem das Wasser die Bindung der ausgeschiedenen Säure zu wasserlöslichen, sauer reagirenden Bleisalzen befördert; 2. die Aufbewahrung der mit Wasser bereiteten Hebrasalbe unter einer Schicht Wasser sehr zu empfehlen ist; 3. die Bestimmung der Säurezahl so geschehen muss, dass 1 g Salbe mit Wasser innig vermischt wird und unter Umrühren nach einer Stunde direct mit wässriger Normal-Kalilauge titrirt

1) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1896, No. 37.  
1896, 1559.

2) Pharm. Journ.

3) Chem. and Drugg.; d. Pharm. Centralh. 1896, 838.

4) Pharm. Ztg. 1896, No. 74.

5) Pharm. Centralh. 1896, 345 u. f.

wird; 4. die bisher erhaltenen Zahlen nicht allein Säurezahlen, sondern auch Verseifungszahlen repräsentiren.

Den Vorschlag Dieterichs, die Salbe mit Wasser zu mischen und mit wässriger Kalilauge zu titriren, hält Miehle<sup>1)</sup> nicht für empfehlenswerth. Er empfiehlt vielmehr das Folgende zur Bestimmung der Säurezahl: 1 g Diachylonsalbe wird in 5 g Chloroform gelöst, 10 g Wasser und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung zugesetzt, kräftig durchgeschüttelt und mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalilauge bis zur deutlichen Rothfärbung titirt. Mit deutschem Vaseline dargestellte, 4 Wochen alte Diachylonsalbe brauchte nur 0,25, officinelle mit Olivenöl bereitete, ebenso alte Salbe 2,25 cc Kalilauge. Miehle hält deshalb die Verwendung von Vaseline zur Diachylonsalbe für zweckmässig, was vom pharmaceutischen Standpunkte aus wohl gutgeheissen werden kann, in Anbetracht der nicht ganz indifferenten Wirkungsweise des Vaseline aber der Entscheidung der Dermatologen anheimgestellt werden muss.

**Bereitung von Quecksilbersalbe.** E. Barbi giebt in „Il Farmacista Italiana“ folgende, wohl nicht ganz neue Methode an: Man schüttelt 500 g Quecksilber mit einigen Gramm einer starken Abkochung von Saponariawurzel, bis keine Metallkügelchen mehr sichtbar sind, und giesst dann in den halberkalteten Salbenkörper aus<sup>2)</sup>.

Zur Darstellung von *Unguent. Hydrargyri ciner.* hat F. Miehle<sup>3)</sup> an Stelle des zur Zeit gebräuchlichen Salbenkörpers das reine wasserfreie Wollfett Alapurin empfohlen. Schon in etwa 20 Minuten soll es möglich sein, 40 g Quecksilber mit 12 g Alapurin so innig zu mischen, dass unter dem Mikroskope die Quecksilberkügelchen die Grösse von 4 Mikromillimetern nicht überschreiten. Verf. schlägt deshalb das Vorräthighalten einer concentrirten 80 %igen Quecksilbersalbe aus 100 Th. Quecksilber und 25 Th. Alapurin vor und die Verdünnung derselben mit dem ebenfalls von ihm empfohlenen Ungt. durum oder Ungt. molle.

Entgegen der Behauptung Miehle's, dass es den Apothekern eigentlich verboten werden müsste, *Unguentum Hydrargyri cinereum* selbst darzustellen, weil ohne Maschinen keine genügend feine Vertheilung des Quecksilbers zu erzielen wäre, bewies C. Bedall<sup>4)</sup> durch eine Reihe von Photogrammen, dass das Apothekenlaboratorium mit seinen unvollkommenen Hilfsmitteln in diesem Falle noch concurrenzfähig ist.

**Haltbare gelbe Quecksilbersalbe** für die Augenpraxis stellt Holth<sup>5)</sup> nach folgender Vorschrift dar: Hydrarg. oxydati flav. 0,05—0,2 g, Lanolini, Aq. destill. aa 2,5 g, Vaselini flavi Chesebrough 5 g. S. vor Licht geschützt aufzubewahren. Verf. empfiehlt ferner an Stelle der gebräuchlichen Milchglasgefässe für Licht undurchlässige, fest schliessbare Salbenkruken, wie solche von Wenderoth in Cassel in den Handel gebracht werden.

1) Apoth.-Ztg. 1896, 64.

2) Pharm. Centralh. 1896, 716.

3) Apoth.-Ztg. 1896, 97.

4) Ebenda 1896, 440.

5) d. Pharm. Ztg. 1896, 81.

An Stelle des leicht ranzig werdenden und wegen seiner verhältnissmässig langsamen Resorbirbarkeit oft nur ungern angewandten Unguent. Hydrargyri ein. nach dem D. A.-B. empfiehlt Müller<sup>1)</sup> eine *Quecksilbersalbe mit Myronin oder Adeps Lanae* bereitet. Von Myronin ist zu diesem Zwecke ein nur 4 % Wasser enthaltendes Myroninum spissum dargestellt worden, mit welchem sich das Quecksilber leicht verarbeiten lässt. Adeps Lanae giebt eine zu zähe Salbe. Müller schlägt deshalb folgende Mischung vor: Hydrarg. viv. 33,3, Adip. Lanae 44,7, Vaseline americ. 12,0, Sapon. oleac. neutr. 10,0. Eine so zubereitete Salbe soll den höchsten Anforderungen entsprechen. An Stelle der gebräuchlichen Kugeln verwendet Verfasser Celluloidkästchen zu 3 und 4 g, deren Herstellung nicht theuer sein soll.

Ueber die *Resorbirbarkeit verschiedener Quecksilbersalben* hat H. Müller<sup>2)</sup> ausgedehnte praktische Versuche angestellt und dabei folgende Beobachtungen gemacht: Resorbinquecksilber, 33 $\frac{1}{3}$  %, lässt sich durch 3 Minuten dauerndes Reiben vollständig in die Haut einreiben. Mollinum hydrargyri, 33 $\frac{1}{3}$  %, verschwand erst nach 10 Minuten, Vasogenquecksilber nach 5—8 Minuten und Ungt. hydrarg. ciner. nach 10—15 Minuten. Bezüglich der Tiefe des Eindringens in die Haut liess sich kein besonderer Unterschied zwischen den genannten Präparaten feststellen, doch ist zu erwähnen, dass die officinelle Quecksilbersalbe und das Resorbinquecksilber sich zu Einklatschungen besser verwenden lassen als zu Einreibungen, sodass hierdurch der scheinbare Nachtheil des Ungt. hydrarg. offic. gegenüber den anderen Salben wieder aufgehoben wird. Mollin- und Vasogenquecksilber eignet sich nicht zu Einklatschungen.

Die leichte Zersetzlichkeit der gewöhnlichen *Augensalben*, besonders der *gelben Quecksilberoxydsalbe* führt Holth<sup>3)</sup> lediglich auf das Licht zurück. Die in neuerer Zeit gewöhnlich benutzten Gefässe für Salben sind alle für Licht durchlässig, ebenso die hölzernen Deckel und auch die Celluloiddeckel (metallene Deckel kommen für den vorliegenden Zweck nicht in Frage). Auf Holth's Veranlassung hat Wenderoth in Cassel lichtdichte Gefässe aus Porzellan von dunkelgrauer Farbe hergestellt, die mit einem tief-schwarzen Celluloiddeckel oder mit einem auswendig polirten schwarzen Deckel aus harzfreiem Holze versehen sind. Für die gelbe Quecksilbersalbe benutzt Holth folgende Formel: Hydrargyri oxydati flavi 0,05—0,2 g, Lanolini, Aquae destill. filtr. et coctae aa 2,5 g, Vaselini flavi Chesebrough 5,0 g, M. D. ad ollam non pellucidam cum operculo ligneo nigro. Ebenso zersetzlich wie die Salbe mit gelbem Quecksilberoxyd sind solche mit weissem Präcipitat, Jodoform,  $\beta$ -Naphthol, Pyrogallol und Resorcin. Zur Aufbewahrung jener Salben kann man übrigens jedes Gefäss, selbst

1) D. Med.-Ztg. 1896, No. 6; d. Pharm. Ztg.

2) Therap. Monatsh. 1896, 11; d. Pharm. Ztg. 1896, 797.

3) Therap. d. Gegenw. 1895, 709; d. Pharm. Centralh. 1896, 13.

von ungefärbtem Glase benutzen, wenn man es in einem lichtdichten Raume (schwarze Pappschachtel, Schrank) aufbewahrt und nur im Augenblicke des Gebrauchs herausnimmt.

Hierzu bemerkte ein Abonnent der Pharm. Centralhalle<sup>1)</sup>, dass eine haltbare gelbe Quecksilbersalbe nur mit Vaselinum album Chesebrough herzustellen sei. Derselbe empfiehlt, wenn Ungt. leniens verschrieben wird, dasselbe durch Vaseline. alb. Ch. zu ersetzen und mit einem Tropfen Spiritus Rosarum zu parfümiren.

*Resorcin und weisses Präcipitat* geben mit Vaseline eine haltbare weisse Salbe, wenn das Resorcin trocken untermengt wird, falls man aber das Resorcin in Alkohol löst, färbt sich die Salbe nach einer Notiz im Pharm. Journal bald blau<sup>2)</sup>.

Prüfungsvorschriften für *Vaseline*<sup>3)</sup> und *Ungt. Paraffini*<sup>4)</sup> hat F. Miehe ausgearbeitet. Derselbe formulirte die an diese Salbengrundlage zu stellenden Anforderungen wie folgt:

1. *Vaselin* ist eine bernsteingelbe, fast geruchlose, geschmacklose Salbe von homogener, ziemlich fester, nicht gallertartiger Consistenz. Auch bei etwa 250facher Vergrösserung erscheint es als eine structurlose Masse, schmilzt zwischen 44 und 47° zu einer klaren Flüssigkeit, welche zu einer gleichmässigen homogenen Masse, ohne jedes krystallinische Gefüge, erstarrt. Es löst sich bei schwachem Erwärmen sehr leicht in Aether und in Chloroform, dagegen nur wenig in siedendem Alkohol. 2 g Vaselin in 5 g Chloroform gelöst und mit 10 cc Wasser kräftig durchgeschüttelt, werden durch 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht verändert, und geben nach Zusatz von 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge eine kräftige Rothfärbung, wodurch einerseits die Abwesenheit von Alkali, andererseits absolute Säurefreiheit festgestellt ist. 10 g Vaselin werden mit 10 g Wasser im Wasserbade unter Umrühren eine viertel Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wird das abgeessene Wasser, welches völlig neutral reagirt und mit Chlorbarium keine Reaction auf Schwefelsäure giebt, auf einem Uhrglase eingedampft, wobei nur ein unwägbarer Rückstand hinterbleibt. Vaselin wird durch Schwefelsäure (98 %) im Wasserbade gebräunt, verwendet man aber eine schwächere (73 %) Säure, so findet keine Einwirkung statt, und wird die Säure nur dann verändert, gebräunt, wenn ein schlecht gereinigtes Präparat (z. B. Vaselinum ad usum technic.) vorliegt. Man verfährt am besten folgendermaassen: 10 g Vaselin werden im Wasserbade geschmolzen und 50 Tropfen einer 73 %igen Schwefelsäure zugesetzt, welche man sich in einem Tropfglase (Tropfgläser eignen sich sehr zur Aufnahme gewisser Reagentien) durch Mischen von 5 g Wasser und 15 g reiner Schwefelsäure (98 %) herstellt. Man erhitzt nun unter Umrühren  $\frac{1}{4}$  Stunde im Wasserbade. Bei reinem Vaselin wird die Schwefelsäure kaum verändert, es bildet sich weder ein dunkler Ring an der Berührungsstelle der beiden Zonen,

1) Pharm. Centralh. 1896, 283.

2) Ebenda 1896, 876.

3) Apoth.-Ztg. 1896, 598.

4) Ebenda S. 793.

wenn man die Säure absetzen lässt, noch auch ist die Säure braun gefärbt. 10 g Vaseline werden im Wasserbade geschmolzen und mit 5 Tropfen einer 2 %igen frisch bereiteten Kaliumpermanganatlösung (Tropfglas) unter Umrühren eine viertel Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Liegt reines Vaseline vor, so ist die Kaliumpermanganatlösung auch nach 15 Minuten noch kräftig roth gefärbt, unreine Fabrikate (z. B. Vaselineum ad usum technicum) entfärben Kaliumpermanganat sehr schnell. 5 g Vaseline werden mit 5 g kohlensaurem Natron und 25 g Wasser im Wasserbade eine halbe Stunde lang unter Umrühren erhitzt, nach dem Erkalten die wässrige Lösung abgegossen und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Die Flüssigkeit bleibt klar (Harze, Fettsäuren).

2. *Unguentum Paraffini agitata* ist eine rein weisse, geruch- und geschmacklose Salbe, von gleichmässiger, geschmeidiger Consistenz, welche zwischen 40 und 50° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. 2 g Ung. Paraffini werden, ein wenig erwärmt, in 5 g Chloroform gelöst, 10 g Wasser, 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 1 Tropfen  $\frac{1}{10}$  Normalkalilauge zugesetzt und gut durchgeschüttelt. Es tritt kräftige Rothfärbung ein. 10 g Ung. Paraffini werden mit 10 g Wasser im Wasserbade unter Umrühren eine Viertelstunde erhitzt; nach dem Erkalten wird das Wasser abfiltrirt. Das Filtrat reagirt neutral, giebt keine Reaction auf Schwefelsäure und hinterlässt beim Abdampfen auf einem Uhrglase nur einen unwägbaren Rückstand. 5 g Ung. Paraffini werden im Wasserbade mit 10 g conc. Schwefelsäure 10 Minuten lang unter Umrühren erhitzt. Das Paraffin bleibt gänzlich unverändert, und die Schwefelsäure darf nur wenig gebräunt werden. 10 g Ung. Paraffini werden im Wasserbade geschmolzen und mit 5 Tropfen einer 1 % frisch bereiteten Kaliumpermanganatlösung unter Umrühren eine viertel Stunde lang erhitzt. Die Kaliumpermanganatlösung ist nach dieser Zeit noch kräftig roth gefärbt.

Zu der Identitätsprobe des *Unguentum Populi* nach Bourquelot (dieser Bericht 1895, S. 556) bemerkte E. Dieterich<sup>1)</sup>. Die Gelbfärbung geht sehr bald in Braun über, es muss das noch hinzugefügt werden, weil durch diese Veränderung Täuschungen hervorgerufen werden könnten. Chlorophyllhaltige Salben, wie die aus Majoran und Leinkraut zeigen die gleiche Reaction nicht, so dass in der That auf diese Weise eine Unterscheidung möglich ist.

Für die *Darstellung von Unguentum Zinci* ist es nach einer Mittheilung in der Südd. Ap.-Ztg. von Bedeutung, dass man das Zinkoxyd nicht mit kaltem Fett verreibt, sondern mit vorher geschmolzenem Adeps. Das ZnO wird mit einem Theile des flüssigen Fettes sorgfältig angerieben, sodann der Rest desselben hinzuge-mischt und dann das Gemenge bis zum Erkalten gerührt. Das Zinkoxyd erhält dann eine sehr feine Vertheilung, auch ohne Salbenmühle, und die fertige Salbe erscheint rein weiss<sup>2)</sup>.

1) Helfenberger Annal. für 1895; d. Pharm. Centralh. 1896, 356.

2) Pharm. Ztg. 1896, 518.

## Vina.

Vorschläge für die Darstellung und Klärung von *Vinum Chinae*, *Condurango* und *Sagradæ* machte Pruy<sup>1)</sup>. Er empfahl zur Klärung der Weine Gelatine und im Uebrigen theils die Anwendung des entsprechenden Fluidextractes, theils die Extraction der Drogen durch Percolation.

Zu *Leberthranwein* wurde folgende Vorschrift veröffentlicht: Gaduol 4 g, Alkohol. absol. 50 g, Sirup. simpl. 70 g, Talkum 12 g, Portwein 300 g. Das Gaduol wird mit dem Alkohol und dem Talkum sorgfältig vermischt, dann der Sirup und zuletzt der Wein zugesetzt. Dann lässt man einige Tage lang absetzen und filtrirt. An Stelle von Portwein kann natürlich auch jeder andere schwere Wein gebraucht werden <sup>2)</sup>).

## Verbandgegenstände.

*Darstellung der Verbandstoffe durch Capillar-Attraction.* Eine sehr bequeme, für die Grossfabrikation wahrscheinlich aber nicht geeignete Herstellungsmethode für Verbandstoffe theilte J. Martenson <sup>3)</sup> mit. Er packt Mullstücke von  $\frac{3}{4}$  m Breite und  $14\frac{1}{2}$  m Länge, welche er mehrfach faltet und mit Bindfaden zusammenschnürt, in passende Blechdosen mit übergreifendem Deckel und giesst die für die Menge des Stoffes erforderliche Lösung gleichmässig auf den Mull, schliesst die Dose und lässt 12 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat die Flüssigkeit den Stoff ganz gleichmässig durchtränkt. Er wird nun auseinander gebreitet und zum Trocknen aufgehängt, oder aber zur gelegentlichen Verwendung in halbfeuchtem Zustande in der Büchse belassen. Für Sublimatmull muss natürlich ein Glasgefäss benutzt werden. Dieses Verfahren soll sich für Lazarethe und Spitäler gut eignen, da von manchen Aerzten der so hergestellte Mull auch gern in feuchtem Zustande angewendet wird. Verfasser giebt folgende Vorschriften:

*Carbol-Mull 5 %:*

Colophon	50,0
Ol. Ricini	15,0
Acid. carbol.	28,0
Alkohol 90 %	207,0
	<hr/>
	300,0
Mull	500,0
oder	
Acid. carbolic.	28,0
Vaselin.	30,0
Benzini	242,0
	<hr/>
	300,0
Mull	500,0

Die Stärke beträgt eigentlich 5,6 %, doch geht erfahrungsgemäss soviel Carbolsäure verloren, dass sich der Gehalt auf 5 % reducirt.

1) Pharm. Ztg. 1896, 309.      2) West. Drugg. 1896, No. 2.

3) Oest. Zeitschr. f. Pharm. 1896, No. 2.

<i>Thymol-Mull 2 %:</i>	
Thymol	10,0
Ol. Terebinth.	3,0
Ol. Paraffini	10,0
Benzini	280,0
	<hr/> 300,0
Mull	500,0
<i>Sublimat-Mull 0,3 %:</i>	
Hydrarg. bichlorat.	1,5
Natr. chlorati	0,5
Glycerini	15,0
Aquae dest.	500,0
	<hr/> 517,0
Mull	500,0
<i>Jodoform-Mull 10 %:</i>	
Jodoform.	50,0
Ol. Paraffini	10,0
Aether.	400,0
	<hr/> 460,0
Mull	500,0

Ueber die *Darstellung von Verbandstoffen* in kleinerem Maassstabe, wie sie im pharmaceutischen Laboratorium leicht ausgeführt werden kann, hielt Apotheker O. Rothe einen Vortrag in der Märzsession des Berliner Ap.-V. Zur Herstellung der Gazen schneidet man sich den Mull vorher in Stücke von je 1 m, legt jedes Meter ungefähr 5 Mal zusammen und übergiesst dann das Packet in einer Porzellanschale mit der Imprägnierungsflüssigkeit, knetet den Stoff gehörig durch, schlägt ihn dann auseinander und lässt ihn auf Leinen trocken. Dann wird die Gaze in Wachspapier eingewickelt und in Cartons verpackt. Die verschiedenen Watten stellt Verf. dar, indem er Felle von je 250 g ausbreitet und die Imprägnierungsflüssigkeit mittels Spray's möglichst gleichmässig darauf vertheilt. Dann wird das Fell fest zusammengerollt und zur besseren Vertheilung der wirksamen Substanz gepresst. Schliesslich werden die einzelnen Lagen zum Trocknen aufgehangen, zertheilt und in Pergamentpapier und Cartons verpackt. Für Eisenchloridwatte empfiehlt Verf. das bei den Gazen angewendete Verfahren und die Aufbewahrung in Glasgefässen. Die von ihm gegebenen Formeln enthalten fast alle einen Zusatz von Glycerin, die für Jodoformgaze ausserdem noch einen solchen von Natriumthiosulfat. Dem gegenüber machen Gebr. Koch<sup>1)</sup> darauf aufmerksam, dass Zusätze von Glycerin, sowie von öligen und harzigen Substanzen zu verwerfen sind, weil diese die Aufsaugungsfähigkeit in ungünstiger Weise beeinflussen. Auch die Verwendung von Natriumthiosulfat zu Jodoformgaze halten dieselben für bedenklich. Sie betonen weiterhin, dass die Herstellung von Watten durch Besprengen derselben mit der Imprägnierungsflüssigkeit nicht rationell

1) Apoth.-Ztg. 1896, No. 29.

genannt werden kann, da hierdurch eine gleichmässige Vertheilung und vollständige Imprägnirung nicht zu erzielen sei. Auch sei es nach den heute geltenden Anforderungen der Asepsis unbedingt nöthig, dass die Gazen und Watten vor und wenn möglich auch nach der Verarbeitung einer sorgfältigen Sterilisation unterworfen würden<sup>1)</sup>.

*Sterilisirte Verbandstoffe.* Bloch<sup>2)</sup> sterilisirt sich die Verbandstoffe in folgender Weise: Gaze oder Watte wird zwischen zwei Lagen Filtrirpapier gelegt, nach dem Erhitzen auf 120° im strömenden Wasserdampf werden die Packete im Ofen getrocknet und nun trocken aufbewahrt. Die äussere Lage Filtrirpapier soll die Luftkeime sowohl von der Gaze oder Watte, wie auch von der inneren Lage des Filtrirpapiers abhalten.

Zur *Verpackung für sterilisirte Verbandstoffe* benutzt die Firma F. und C. Achenbach in Frankfurt a. M. neuerdings Pappschachteln mit durchlöcherter Deckel (D. R.-P. No. 86214), die vor anderen Schachteln den Vorzug haben, dass sie im Sterilisationsraum mechanisch geschlossen werden und so einen Schutz gegen erneute Verunreinigung gewähren. „Nachdem die Patent-Dosen mit den zu sterilisirenden Verbandstoffen gefüllt sind, werden auf beiden Enden die durchlöcherter, mit einer gummirten Papierklappe versehenen Deckel aufgesetzt und mit einem Bandstreifen verschlossen. Hierauf werden die Dosen zum Sterilisiren in den Apparat gebracht und der Dampf durch die durchlöcherter Deckel einströmen lassen. Ist dies genügend geschehen, so wird das auf dem Apparat befindliche Luftventil gezogen, worauf sich die Papierklappen in Folge des Druckes der Aussenluft auf die Dämpfe selbstthätig schliessen. Nun werden die Dosen aus dem Apparat entfernt und etiquettirt“.

*Sterilisirte Wattetampons* zu bakteriologischen Zwecken stellt man sehr einfach dadurch her, dass man die Watte in eine alkoholische Borsäurelösung taucht und den Alkohol abbrennt. Wenn sich die bekannte grüne Flamme zeigt, bläst man aus und hat dann eine zwar etwas Borsäure enthaltende, sonst aber vollständig sterile Watte<sup>3)</sup>.

*Eine vergleichende Untersuchung der Methoden, welche zur Werthbestimmung von Verbandstoffen vorgeschlagen sind, die Carbol-säure, Salicylsäure und Jodoform enthalten, auf ihre Brauchbarkeit* wurde von G. Frerichs<sup>4)</sup> veröffentlicht.

Zur Herstellung von *Celluloid-Mullverband* löst man Celluloidschnitzel (am besten Abfälle) in Aceton, indem man eine weithalsige Flasche bis zu einem Viertel mit den Celluloidabfällen und alsdann bis oben mit dem Lösungsmittel anfüllt und durch öfteres Schütteln die Lösung bewirkt. Mit dieser werden Mullbinden imprägnirt, welche zum Zwecke bequemerem Streichens

1) Pharm. Ztg. 1896, 309. 2) Hospitaltidende; d. Pharm. Centralh. 1896, 519. 3) Ztschr. f. Krkpf.; d. Pharm. Ztg. 1896, 97.

4) Apoth.-Ztg. 1896, 653 u. f.



um einen Gypsblock gewickelt sind. Diese Celluloid - Mullbinden haben vor Gypsbinden etc. den Vorzug, dass sie leichter und widerstandsfähiger sind und nach dem Durchlochen die Transpiration ermöglichen<sup>1)</sup>.

Dinkler<sup>2)</sup> empfiehlt das nachstehende Verfahren zur Herstellung von *Dermatolgaze*. Das bei der Bereitung von Myrrhentinctur ungelöst bleibende Gummi (oder auch arabisches Gummi) wird in kochenden Wasser gelöst und die Lösung mit Dermatol verrieben. 5 g der dicken Gummilösung halten 10 g Dermatol in der Schwebe, so dass selbst ein Zusatz von 200 g Wasser, der zur Verdünnung der Anreibung nöthig ist, diesen Zustand nicht aufhebt. Selbst 100 g schwere fest gerollte Binden sollen sich leicht bis in's Innere auf diese Weise mit Dermatol imprägniren lassen.

Ueber die *Darstellung und Prüfung von Jodwatte*, einem allerdings nur noch selten in Deutschland gebrachten Verbandmaterial, machte Soulard<sup>3)</sup> einige praktische Mittheilungen. Danach eignet sich getrocknete hydrophile Watte weniger zur Jodwatte als nicht entfettete; letztere nimmt das Jod schneller und reichlicher auf. In eine weithalsige Glasstöpselflasche werden 8 g Jod und 100 g Watte gegeben und die verschlossene Flasche auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis nach dem Erkalten keine Jodkrystalle an den Wandungen des Glases mehr erscheinen (zwei Stunden). Von diesen 8 g Jod lassen sich in der Watte nur noch 5 g als freies Jod nachweisen, 3 g sind an die Cellulose gebunden und lassen sich mit Thiosulfat nicht mehr bestimmen. Erhitzt man höher als 100°, etwa auf dem Sandbade, so wird die Watte merklich angegriffen; sie lässt sich zu Pulver zerreiben und wird von Thiosulfat nicht völlig entfärbt; der grössere Theil des Jods hat sich mit der Cellulose verbunden. — Zur Bestimmung des freien Jods in der Jodwatte übergiesst Soulard 1 g Jodwatte in einem Becherglase mit 10 cc Thiosulfatlösung und 90 cc Wasser, mischt sorgfältig, filtrirt 50 cc ab und titirt den Ueberschuss an Thiosulfat mittels Jodlösung zurück. Verschiedene Proben Jodwatte des Handels zeigten einen sehr wechselnden Gehalt an freiem Jod.

*Jodamylum-Gaze*. Man bereitet sich eine Mischung aus 1 Th. Jodstärke und 4 Th. Spiritus, trinkt damit sterilisirten hydrophilen Mull (75 g Mischung auf 1 qm), knetet denselben behufs sorgfältiger Vertheilung der Mischung gut durch und trocknet den Verbandstoff 15 Minuten lang an der Luft. Nach Majewski's Mittheilungen bilden 4 bis 16fach geschichtete Jodamylumgaze und ein sterilisirter Holzwollepolster den Jodstärke - Trockenverband<sup>4)</sup>.

1) Centralblatt für Chirurgie; d. Pharm. Centralh. 1896, 698.

2) Pharm. Ztg; Pharm. Centralh. 1896, 18.

3) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux; d. Pharm. Ztg. 1896, 678.

4) Pharm. Centralh. 1896, 786.

*Jodoformingaze.* Die Herstellung der Jodoforminverbandstoffe bietet besondere Schwierigkeiten. Deshalb hat der Patentanmelder die Firma Dr. Degen u. Piro in Düren allein mit der Anfertigung derselben für In- und Ausland betraut. Reine Jodoformingaze ist fast weiss, von kaum wahrnehmbarem Geruche, vor allen Dingen frei von Jodoformgeruch trotz des hohen (75 %) Gehaltes an diesem Körper. Erst das Wundsekret spaltet Jodoform, und zwar nur nach Bedürfniss ab, so dass selbst bei den Wundverbänden das Auftreten des Jodoformgeruches kaum bemerkbar wird<sup>1)</sup>.

*Urotropin-Jodoform-Gaze* wird von der Verbandstoff-Fabrik von Kahnemann u. Krause in Wien als geruchlose Jodoform-Gaze angekündigt. Das Urotropin-Jodoform ist das von Marquart in Bonn in den Handel gebrachte Jodoformin (Hexamethylentetramin-Jodoform)<sup>2)</sup>.

*Conservirung von Jodoformverbandstoffen* von Kahnemann u. Krause in Wien, D. R.-P. No. 88339). Zur Verpackung des Jodoformverbandstoffes wird, um die Verflüchtigung des Jodoforms aus den äusseren Schichten des Packets zu verhindern, eine Umhüllung von sterilisirter Verbandwatte oder anderem sterilen Fasernmaterial wie Baumwolle, Jute, Hanf, Werg, Torfwolle, Mooswolle, Zellstoffwatte oder Schafwolle angewendet und darum eine eng anschliessende Papierhülle gelegt. Hierauf kann man die Packete ohne Schaden im Sterilisirapparat auf 50° erhitzen, was bisher kaum möglich war.

Für die Verbandstofffabrikanten von Wichtigkeit ist eine Mittheilung über *zersetzten Jodoformmull*. Danach zeigte sich ein Packet Jodoformmull nach mehrmonatlicher Aufbewahrung im Aeusseren vollständig zerfressen, der Mull aber feucht, braun, morsch und von saurer Reaction. Es wurden darin Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und schweflige Säure nachgewiesen und darauf hingewiesen, dass die Gegenwart von Schwefelsäure vermuthen lässt, dass zur Herstellung des Mulls ein stark geschwefelter Stoff Verwendung gefunden hat. Die demnach im Anfang allein vorhandene schweflige Säure scheint erstens das Jodoform zersetzt zu haben, so dass JH entstanden ist, und ist dann zu Schwefelsäure oxydirt worden, die im Verein mit den anderen Säuren die Zerstörung des Mulls vervollständigt hat<sup>3)</sup>.

*Untersuchung einiger Verbandpäckchen, die von der Expedition nach Madagaskar zurückgebracht wurden;* von E. Battle und Chavigny<sup>4)</sup>. Verfasser haben eine Anzahl von Verbandpäckchen, die von den aus Madagaskar heimgekehrten Soldaten zurückgebracht waren, auf ihre Keimfreiheit und ihren Gehalt an Sublimat untersucht. Das Ergebniss war, dass die Päckchen trotz der vielen Gefährdungen, denen sie bei einer militärischen Expedition

1) Pharm. Ztg. 1896, 124.

2) Pharm. Centralh. 1896, 240.

3) Ebenda 1896, No. 46.

4) Annales d'hygiène publique 1896, p. 133; durch Archives de médecine et pharm. mil. 1896, 3.

in heissen Ländern unterworfen sind, steril geblieben waren. Was den bei der Fabrikation auf 1:1000 bemessenen Sublimatgehalt anbetrifft, so wurde dieser bei der Untersuchung von 1:1000 bis 1:1200 schwankend gefunden. Der Gehalt war aber nicht gleichmässig in den Verbandstücken, die das Packet zusammensetzen, vertheilt. Während Gaze und Watte nur noch 1:1500 bis 1:2000 enthielten, zeigte der wasserdichte Verbandstoff einen viel höheren Sublimatgehalt als ursprünglich; nämlich 1:500 bis 272. Eine Erklärung für diesen Befund vermögen die Verfasser nicht anzugeben. Der Gesamtgehalt des Quecksilbers wurde unter der Form des Sublimats wieder gefunden, so dass es als antiseptisch wirksam angesehen werden musste; die Verfasser hegen aber die Befürchtung, dass die noch vorhandene Menge Sublimat für eine kräftige antiseptische Wirkung nicht ausreicht und befürworten die Vermehrung des Sublimatgehalts in den Verbandpäckchen. (Die imprägnirten Verbandstoffe des im deutschen Heere gebräuchlichen Päckchens enthalten gleich nach der Anfertigung 4—5 g Sublimat in 1000 g Verbandstoff. Ref.)

**Silberverbandstoffe.** Ausser den Silberverbandstoffen (Silberverbandstoff, weiss — mit Blattsilber überzogene Gaze und Silberverbandstoff, grau — mit reducirtem Silber eingeriebener Mull) bringt die Firma Max Arnold in Chemnitz jetzt auch *versilberten Catgut*, *versilberte Seide*, sowie *Silberklebstuff* in den Handel. Die Anwendung dieser Stoffe beruht auf demselben Princip, wie die Silberverbandstoffe.

**Torfverbandwatte.** Unter diesem Namen bringt die „Industrie für Carl Geige's Torffabrikate“ in Düsseldorf ein Präparat in den Handel, über dessen Zusammensetzung der Name genug sagt. Die Torfverbandwatte soll nach Angabe des Fabrikanten sehr gut aufsaugend wirken und sich gut sterilisiren lassen, ohne dadurch brüchig zu werden oder die Aufsaugfähigkeit zu verlieren<sup>1)</sup>.

Zur *Catgutsterilisation* empfiehlt R. Schaeffer<sup>2)</sup> folgendes Verfahren als das beste: Das auf Glasrollen gewickelte Catgut wird in ein etwa 500 g fassendes Präparatenglas mit weiter Oeffnung gegeben und mit etwa 250 cc einer Lösung, bestehend aus Alkohol absolut. 85 cc, Aq. dest. 15 cc, Sublimat 0,5 g, übergossen. Das Glas wird in ein Wasserbad, auf dessen Boden ein Drahtnetz gelegt ist, gestellt. Damit die Wasserdämpfe zusammengehalten werden, werden die Ringe, soweit als angängig, auf das Wasserbad gelegt. Das Glas wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dieser mit einer grösseren, runden, durchbohrten Glasplatte bedeckt, durch deren Oeffnung ein gläsernes Condensationsrohr eingesetzt wird. Die Glasplatte verhindert das Erwärmen des Condensationsrohres durch die Wasserdämpfe. Nun wird der Apparat angeheizt. Sobald der Alkohol stark siedet, wird die Flamme kleiner gedreht, und nach 15 Minuten langem Kochen ausgedreht. Nachdem der Apparat noch 5—10 Minuten im

1) Pharm. Centralh. 1896, 419.

2) Berl. klin. Wochenschr. 1896, S. 669.

Wasserbad gelassen worden ist, werden die Glasspulen mit steriler Pincette in ein Gefäß mit 95 % Alkohol gelegt; von hier aus wird das Catgut zur Operation entnommen. Will man Fäden gleich in der Länge, wie sie beim Nähen gebraucht werden, desinficiren, so wird das Catgut auf etwa 22 cc lange Glasplatten aufgerollt, die mit 3 Löchern versehen sind und in einem Glas-cylinder sterilisirt werden, der mit einem Kupferblechmantel umgeben wird, welcher auf den Kochtopf fest passt. — Durch dieses Verfahren wird das Catgut nicht im geringsten gefährdet. Wird jedoch der Alkohol mehr verdünnt, dann wird das Catgut leicht zerreislich, ebenso leidet die Haltbarkeit, sobald Sublimat mit Kochsalzzusatz (Pastillen) genommen wird. Das Kochen von Milzbrandsporenfäden in 95 %igem Alkohol, dem 1 % Sublimat zugesetzt worden war, während 15 Minuten, tödtete die Sporen nicht. Es kommt also ganz besonders darauf an, einen Alkohol von vorgeschriebener Stärke anzuwenden.

Zu demselben Zwecke wurde von Hofmeister<sup>1)</sup> folgendes Verfahren empfohlen: Härten des auf Rollen gewickelten Catgut in 4 %iger Formalinlösung während 24 Stunden, Kochen in Wasser während 10 Minuten und Nachhärten und Aufbewahren in Alkohol, dem 5 % Glycerin und 1 pMl. Sublimat zugesetzt sind. — Das vorherige Aufwickeln des Catgut auf Rollen, auf welchen er während des Sterilisirungsprocesses verbleibt, ist nothwendig, da die freien Catgutringe sich schon in der Formalinlösung, noch mehr aber beim Kochen zu unentwirrbaren Knäueln leicht zusammendrehen. Beim Einlegen in die Formalinlösung ist auf sorgfältige Entfernung aller Luftblasen zu achten.

Die *Sterilisation von Catgut* geschieht nach Geinaz<sup>2)</sup> am besten durch Silbarnitrat. Verkäufliches Catgut wird in dünnen Schichten auf Glasplatten aufgewickelt und zur Entfettung mit Aether macerirt. Darauf bringt man es in einen Cylinder aus dunklem Glase, der eine frisch bereitete Silbarnitratlösung (0,5:100) enthält und lässt 24 Stunden darin liegen. Später bewahrt man das so keimfrei gemachte Catgut in Spiritus oder, wenn es im Organismus resorbirt werden soll, in Wachholderöl auf.

Wichtig insbesondere für Kriegschirurgie und Landpraxis ist ein von v. Gubaroff<sup>3)</sup> angegebenes Verfahren zur *Herstellung eines brauchbaren und billigen Nähmaterials*. Es werden hierbei die gebräuchlichen Hanf- resp. Leinenzwirne oder einfache, gedrehte Seidenfäden verwendet. Dieselben werden zunächst durch Kochen in Sodalösung entfettet, sterilisirt und auf einige Tage in Alkohol eingelegt. Dann bringt man sie getrocknet in eine Lösung von 5 % Photoxylin bez. Celloidin-Schering in Alkohol und Aether, von jedem gleiche Theile, und spannt sie zum Trocknen in einem Rahmen aus. Will man den Fäden die Eigenschaft des „Silk-

1) Centralbl. f. Chir. 1896, No. 9; d. Pharm. Ztg. 310.

2) Wratsch, d. Pharm. Ztg. 1896, 165.

3) Centralbl. f. Chir. 1896; d. Pharm. Centralh. 1896, 868.

wormgut“ verschaffen, so hat man die Procedur nur mehrfach zu wiederholen, wobei man zur Erzielung grösserer Geschmeidigkeit  $\frac{1}{2}$  % Ricinusöl der Lösung zufügen kann. Die Aufbewahrung des fertigen Materials erfolgt am besten in trockenem Zustande, naturgemäss nie in alkoholischen Flüssigkeiten; die Sterilisation wird leicht durch Kochen in Wasser erreicht.

*Darstellung von Gipsbinden.* D. R.-P. No. 88 651 von Frz. Bingler in Ludwigshafen a. Rh. Ein mit Leim bestrichener Verbandstoff wird auf seiner Vorder- und Rückseite mit Gipspulver bestreut, nach ausreichender Erhärtung des Leimes aufgewickelt und in gut verschlossenen Büchsen aufbewahrt. Unmittelbar vor dem Gebrauche wird dann die Binde durch Eintauchen in heisses Wasser wieder so weit erweicht, dass sie sich leicht den Körperformen anschmiegen lässt.

*Verbesserte Guttapercha-Verbände.* An Stelle der bekannten Gipsverbände verwendet Desprez eine mit weitmaschiger Gaze auf beiden Seiten bedeckte ausgewalzte Guttapercha, welche er durch Erweichen des Materials in kochendem Wasser und Aufpressen der noch weichen, gewalzten Masse auf die Gaze herstellt. Solches Verbandmaterial hat vor anderem den Vorzug, dass es sehr leicht ist, sich nach dem vollständigen Erkalten fest an den einzuhüllenden Körper anschmiegt und nach dem Gebrauche durch längeres Kochen desinficirt und wieder benutzt werden kann. Je nach der Dicke der angewendeten Guttaperchaplatten kann man sich biegsame oder unbiegsame Verbände herstellen. Auch zur Herstellung von Schienen an Stelle der gebräuchlichen Eisen- oder Holzschienen soll sich das neue Material gut und bequem verwenden lassen<sup>1)</sup>.

*Aseptische Mooskissen.* G. Beckstroem, welcher schon seit Jahren das Waldmoos für verschiedene Zwecke dienstbar macht, bringt jetzt Lagerungskissen-Sanitas-Kissen — als Unterlage für Verwundete, Kranke, Wöchnerinnen und Kinder in den Handel. Diese Kissen fanden auf dem XXIV. Chirurgen-Congresse in Berlin ungetheilten Beifall und sind zum Gebrauche in Spitälern, Kliniken etc. zu empfehlen; dieselben verhindern als weiches, trockenes Polster das Durchliegen (Decubitus), wirken nebenher kühlend und saugen mit grosser Begierde jede Flüssigkeit auf. Die Unterlage kann nach dem Trocknen mehrmals gebraucht werden. Zur Neufüllung der Kissen bedient man sich der *aseptischen Moosspreu*, bei vermehrter Flüssigkeitsabsonderung gebraucht man neben dem Kissen noch *aseptische Stopfrollen*, welche wie ein Schwamm wirken und nach dem Gebrauche ausgespült, getrocknet und wiederholt verwendet werden<sup>2)</sup>.

Einen *Schutzverband für Impfpocken* nach L. Fürst stellt die Verbandstofffabrik von P. Hartmann in Heidenheim her. Der „Impfschutz“ genannte Verband besteht in einem ovalen

1) Rev. de Therap. 1896, 1; d. Pharm. Ztg. 1896, 72.

2) Pharm. Centralh. 1896, 519.

flachen Bäuschchen Holzwoollwatte, die von 10%ig. Dermatolmull umhüllt ist und einen Rand von Kautschuck-Heftpflaster besitzt <sup>1)</sup>).

Eine *Gesundheits-Strumpfeinlage* wird von der Verbandstofffabrik von Lüscher u. Bömper in Godesberg in den Handel gebracht; dieselbe hat den Zweck, den Schweiss der Füße aufzusaugen und denselben gleichzeitig den üblen Geruch zu nehmen <sup>2)</sup>).

*Pitsch's Wundschutzkapseln* sind aus Celluloid bestehende, den Formen der verschiedenen Körpergegenden angepasste Kapseln, welche mit einer Gazebinde oder einem Heftpflasterstreifen über eine Wunde, einem Geschwür, Furunkel und ähnlichem befestigt werden. Sie ersetzen in der kleineren Chirurgie einen umständlichen Deckverband und haben sich nach den Erfahrungen von Biesalski, Lassar u. A. gut bewährt <sup>3)</sup>).

---

1) Pham. Centralh. 1896, 519.

2) Ebenda 1896, 585.

3) Berl. klin. Wochenschr. 1896.

## V. Medicinische Chemie.

*Kobaltcarbonat als Reagens auf freie Salzsäure im Magensaft.* Kobaltcarbonat wurde zu obigem Zwecke schon 1892 von Contejan angewandt, seine Empfindlichkeit aber und sein Verhalten gegenüber den übrigen Bestandtheilen des Magensaftes erst von Kwiatnowski<sup>1)</sup> ins rechte Licht gestellt. Die Reaction beruht auf der Einwirkung der freien Salzsäure auf das Kobaltcarbonat, wobei eine rosenrothe Färbung entsteht, die bald in eine blaue übergeht. Die Reaction ist hundertmal empfindlicher, wie die Phloroglucin-Vanillin-Reaction. Irrthümer können nicht eintreten, da die mit verschiedenen im Magensaft vorkommenden Chloriden und Säuren (Milch-, Butter-, Essigsäure), Pepton und dem sauren Natriumphosphat angestellten Controlversuche ein negatives Resultat ergaben. Unangenehm dabei ist der Umstand, dass man sich das Kobaltcarbonat jedes Mal frisch herstellen muss, und die relative Trägheit der Reaction.

*Quantitative Salzsäurebestimmung im Magensaft.* Das von v. Moracewski<sup>2)</sup> angegebene Verfahren beruht darauf, dass eine Mischung von 1 Theil absoluten Alkohols mit 3 Theilen wasserfreien Aethers quantitativ jede Spur freier Salzsäure des stark eingeeengten Mageninhaltes auszieht, während alle Salze ausgeschieden werden. — Demgemäss dampft man den Mageninhalt auf dem Wasserbade stark ein (die Salzsäure ist erst flüchtig, wenn die Lösung über 20 % von ihr enthält), nimmt 1 cc davon in ein 100 cc-Kölbchen und fügt bis zur Marke die obige Alkohol-Aethermischung hinzu. Nach dem Umschütteln lässt man etwas stehen, filtrirt dann genau 50 cc in ein 250 cc-Kölbchen ab und fügt eben soviel Wasser und soviel  $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge hinzu, um die Lösung neutral zu machen. Die neutrale Lösung titrirt man mit Kaliumchromat und  $\frac{1}{50}$ -Normal-Silberlösung, wobei man das Kölbchen jedesmal umzuschütteln hat. 50 cc der Silberlösung entsprechen 10 cc  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, also 0,0365 g Salzsäure. Zwei Salze kommen in Betracht, welche in Aetheralkohol übergehen können: das Chlorcalcium und Chlorammonium; dieselben

1) Courir médical, Monit. de Pharm. 1895, 1936; d. Pharm. Centralh. 1896, 302.

2) D. med. Wochenschr. 1896, 24; d. Pharm. Centralh. 1896, 489.

sind jedoch in so kleinen Mengen vorhanden, dass sie vernachlässigt werden können. Die Methode erlaubt die ganze, auch an Eiweiss gebundene Salzsäure zu messen.

*Zusammensetzung der Knochen bei Knochenerweichung.* Die Erweichung der Knochen ist nicht nur Folge von Kalkmangel, sondern ist auf eine vollständige Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Knochen zurückzuführen. G. Dorléans<sup>1)</sup> fand, dass erweichte Knochen 1. kein Chondrin enthalten, 2. die Menge des leimgebenden Gewebes im allgemeinen normal, 3. die Fettmenge beträchtlich gestiegen ist, 4. der Verminderung des Kalkes eine verhältnissmässige Vermehrung der Magnesiumsalze entspricht.

*Vorkommen von Stearinsäure in den Gallensteinen.* Wie bekannt bestehen die Gallensteine aus Cholesterin, Bilirubin u. s. w. Fouquet<sup>2)</sup> analysirte einen solchen Gallenstein von gelber Farbe und röthlicher Oberfläche, welcher folgende Bestandtheile ergab: Stearinsäure 31,75, Phosphorsäure 12,95, Kalk 32,00, Magnesia 7,23, Kali und Natron 9,02, Wasser und organische Stoffe 7,05 %. Unter letzteren befand sich ein wenig Cholesterin.

Ueber eine seltene Säure, die *Lithofellinsäure*, berichten E. Jünger und A. Klages<sup>3)</sup>. Diese Säure wurde seiner Zeit von Goebel, später auch von Wöhler aus einem Gallenstein isoliert. Im letzteren Falle bestand der ganze Stein aus fast reiner Lithofellinsäure. Dieselbe hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$ , wie auch die Verf. bestätigen können, die von Wöhler herrührendes Material „Gallenstein aus Lithofellinsäure“ verarbeiteten. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure schmilzt bei  $199^\circ$  und bildet farblose, sehr feste Krystallkrusten. Kocht man eine alkoholische Lösung der Lithofellinsäure mit Barytwasser mehrere Stunden unter Rückfluss und säuert nach dem Verdampfen des Alkohols mit Salzsäure an, so erhält man eine Säure —  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ . Dieselbe krystallisirt in matt perlmutterglänzenden farblosen Schuppen und löst sich leicht in kohlen-saurem Alkali. Bei der Pettenkofer'schen Gallenreaction tritt deutlich eine fleischrothe Färbung auf. Diese neue Säure unterscheidet sich also von der Lithofellinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$  durch ein minus von  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Durch Kochen der Lithofellinsäure in absolutem Alkohol gelöst und mit ein paar Tropfen concentr. Salzsäure versetzt am Rückflusskühler gelang die Lactonbildung. Das Lithofellolacton  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$  blieb nach dem Verjagen des Alkohols im Vacuum als ein zähflüssiges, hellgelb gefärbtes Oel zurück.

*Ueber die Bestimmung des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten und Geweben;* von M. Nencki und J. Zaleski<sup>4)</sup>.

*Gower's Hämoglobinometer* nebst Zubehör, nach Sahli's Angaben eingerichtet<sup>5)</sup>.

1) L'Union pharm. 36, 437.

2) Journ. de Pharm. et de Chim.

1896, Februar; d. Pharm. Centralb. 1896, 841.

3) Ber. d. d. chem. Ges.

1895, 28, 3045.

4) Arch. exp. Path. u. Pharmacol. 1895, XXXVI, 5/6, Abbild., s. a. Apoth. Ztg. 1896, 98.

5) Zeitschr. d. österr. Apoth.-

Vereins (1896, No. 33).



*Ueber den Einfluss gewisser Medicamente auf den Urin* machte Frederick W. Haussmann<sup>1)</sup> nähere Mittheilungen. Chloralhydrat wird als solches nur selten im Urin gefunden und dann nur in Spuren, es wird als Urochloralsäure ausgeschieden, welche Verbindung das polarisirte Licht nach links dreht, eine Eigenschaft, die den Glycuronverbindungen überhaupt eigen ist. Eine wesentliche Beeinflussung des spec. Gewichtes findet nicht statt. Der im Urin sich findende Zuckergehalt ist ein geringer. Der Butylchloralurin soll nach einigen Autoren Fehling's Lösung reduciren, nach anderen aber besitzt das Ausscheidungsproduct, die Butylchloralsäure, keine reducirende Wirkung auf Kupferoxyd oder andere Metalloxyde in alkalischen Lösungen. Chloroformhaltiger Urin dagegen reducirt Fehling's Lösung, ebenso auch ammoniakalische Silberlösung. Der nach dem Genuss von Terpentinöl ausgeschiedene Urin hat bekanntlich einen veilchenartigen Geruch und giebt mitunter auch Eiweissreaction, vielleicht infolge temporärer Albuminurie, die der Genuss des Oeles hervorruft. Auch geben die im Terpentinölurin sich zuweilen vorfindenden Harzsäuren eiweissähnliche Reactionen. Oft verursachen mitunter schon ganz geringe Dosen Terpentinöl Eiweissreactionen im Harn. Ein nach dem Genuss von 6 Drachmen Oel untersuchter Urin hatte neben saurer Reaction und dem charakteristischen Geruch eine braunrothe Farbe und ein spec. Gewicht von 1,032 und gab auf verschiedene Reagentien Eiweissreaction; drei Tage nach dem Aussetzen des Medikamentes hatte der Urin nur noch ein spec. Gewicht von 1,025. In den meisten Fällen ist der Terpentinölurin tief roth, ganz unabhängig von der Thatsache, ob wir es zugleich mit einem Blutgehalt zu thun haben, die Färbung hält noch einige Zeit nach dem Aussetzen des Mittels an. Die reducirende Eigenschaft des Terpentinöleurs wird durch dessen Gehalt an Terpenglycuronsäure verursacht und das hohe spec. Gewicht desselben giebt oft Anlass zu Verdacht auf Diabetes. Copaivabalsamurin verhält sich dem Terpentinölurin ähnlich, giebt analoge Eiweissreaction, reducirt Fehling's Lösung, reagirt jedoch nicht auf die Wismuthprobe. Er ist leicht durch seinen charakteristischen Geruch und die rothe oder purpurne Färbung, die er beim Versetzen mit Salzsäure entwickelt, zu identificiren. Die sich als Glycuronverbindungen ausscheidenden Körper sind mit wenigen Ausnahmen alle linksdrehend und reduciren Fehling's Kupferlösung und andere Zuckerreagentien. Ausgenommen sind die nach dem Genuss von Carbolsäure und Kampher sich ausscheidenden Phenoglycuronsäure und Camphoglycuronsäure, ebenso gewisse Verbindungen, die sich nach dem Genuss von Antipyrin und anderen Mitteln bilden. Unter denen, die eine reducirende Wirkung ausüben, verdienen Antifebrin, Kairin, Morphin, Nitrobenzol, Bittermandelöl, Benzol- und Salicylsäure, sowie deren Salze besondere

---

1) American Druggist and pharmaceutical Record 1896, Vol. XXVIII, No. 3, 84, 87.

Aufmerksamkeit. Acetanilid (Antifebrin) verursacht eine rothe Färbung des Urins und ein erhöhtes spec. Gewicht desselben und wird als Para-Amido-phenol-glycuronsäure ausgeschieden. Der Urin reagirt auf Nylander's Reagens; ähnlich der Urin, der nach dem Genuss von Kairin, Eucalyptustinctur und grossen Dosen Chinin gelassen wird. In neuerer Zeit hat man die Eigenschaften des Urins studirt, den man nach dem Genuss von Rhabarber und Senna beobachtet. Dieser, der Chrysophansäureurin, ist von gelblicher, zuweilen grünlich-gelber Farbe, die um so dunkler wird, je mehr sich der Urin zersetzt. Mit Alkalien versetzt, färbt sich chrysophansäurehaltiger Urin röthlich, dasselbe thut der nach Santoningenuss gelassene Harn. Dem Verfasser scheint es fraglich, ob die durch Chrysophansäureharn bewirkte Reduction von Kupfertartrat oder alkalischer Wismuthlösung wirklich die Chrysophansäure als Ursache hat, oder ob nicht doch Glycuronverbindungen hiervon die Schuld sind. Seine zunächst dargestellten Gegenversuche mit einer Chrysophansäure, die er selbst aus Rhabarber hergestellt und die er auch mit Chrysarobin verglich, ergaben zum Theil, dass sich Chrysarobin gegen verschiedene Reagentien anders verhält, als Chrysophansäure. Die schwachen Reductionerscheinungen, die nur chrysophansäurehaltiger Harn ergiebt, erklärt sich Verfasser dadurch, dass alle Reagentien auf Zucker ja in alkalischer Lösung angewendet werden, wir es also hinsichtlich der röthlichen Färbung mit einer Wirkung der Alkalien auf Chrysophansäure zu thun haben. Letzterer Körper bildet mithin unter Umständen die Quelle falscher Voraussetzung, wenn wir in einem gesunden Harn Zucker vermuthen. Es ist darauf zu fahnden, ob derjenige, dessen Harn untersucht wird, nicht zuvor Rhabarber, Senna und ähnliche Drogen genossen. Zur Entfernung der die Untersuchung störenden Chrysophansäure fällt man am geeignetsten mit basischem Bleiacetat, welches ausser jener auch die Glycuronsäureverbindungen entfernt.

Ueber den Einfluss der künstlichen Mineralwässer Vichy auf die Ausscheidung von Harnsäure, Phosphaten und Chloriden hat J. Schelesnjakow <sup>1)</sup> in einschlägigen Krankheitsfällen Untersuchungen angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten: 1. Das subjective Befinden des Patienten wird bedeutend gebessert; 2. die Harnmenge steigt um 500—700 cc; 3. die Menge der Harnsäure sinkt; 4. die Stickstoffmetamorphose wird bedeutend erhöht; 5. die Reaction des Harns blieb während der ganzen Zeit sauer; 6. die Ausscheidung von Extractivstoffen wird um das Doppelte verringert; 7. die Menge des Harnstoffs stieg bedeutend.

*Organische Substanz in den krystallinischen Sedimenten des Harnes.* Man kann in allen Harnsäurekrystallen, ebenso auch in den Tripelphosphat-, den tertiären Calciumphosphat-, den Calciumoxalat- und den Calciumcarbonatkrystallen des Harnes den Ein-

1) Arb. d. Jurjeff'schen med. Klinik Bd. II; d. Wien. med. Blätter 1896, 13.

schluss einer hyalinen, farblosen Substanz nachweisen, welche den ganzen Krystall gleichmässig durchsetzt. Am einfachsten gestaltet sich die Darstellung dieses Krystallskelettes bei der Harnsäure, wenn man die Krystalle vorsichtig längere Zeit mit 50° warmem Wasser behandelt. Es schmilzt alsdann die Harnsäure langsam vom Rande her ab, während die eingeschlossen gewesene Substanz in der Form des ursprünglichen Krystalls als zusammenhängende Masse zurückbleibt. Viel rascher jedoch lässt sich der Nachweis des Harnsäureeinschlusses führen, wenn man die ausgewaschenen Krystalle mit folgender Mischung behandelt: 1 %ig. Lysidinlösung (2 cc der käuflichen 50 %ig. Lösung: 98 Wasser) 8 Theile und 10 %ig. Lösung von Acidum tannicum 2 Theile. Die Krystallskelette erscheinen in dieser Lösung sehr rasch, indem die Harnsäure sich in der Lysidinlösung auflöst, während die Gerbsäure die eingeschlossene Substanz fixirt. Ohne den Zusatz der Gerbsäure löst sich der Einschluss mit auf. Fügt man zu der Lösungsflüssigkeit einige Tropfen concentrirter wässriger Methylblaulösung, so färben sich die Krystallskelette schön blau. Die Skelette der Oxalat-, Phosphat- und Carbonatkrystalle stellt man dar, indem man 8 Theile von 2 %igen Lösungen von Salzsäure, resp. Essigsäure + 2 Theile 10 %iger Gerbsäurelösung verwendet. Löst man auf dem Filter eine grössere Menge von Harnsäurekrystallen durch tagelanges Auswaschen mit kaltem Wasser auf, so bleibt die eingeschlossen gewesene Substanz wenigstens zum Theile auf dem Filter zurück. Ihren Reactionen nach muss sie als eiweissartige Substanz bezeichnet werden. Der Nachweis einer derartigen Substanz in den Harnsäurekrystallen des völlig normalen Harns spricht gegen die von Ebstein vertretene Auffassung, dass der schon länger bekannte Gehalt der Harnsteine an eiweissartiger Substanz eine diesen Gebilden eigenthümliche und für ihre Entstehung ätiologisch wichtige Erscheinung sei<sup>1)</sup>.

*Zur Conservirung von Harnsedimenten* empfiehlt Grunprecht<sup>2)</sup> folgendermaassen zu verfahren: Der Harn wird in Kölbchen mit kugeligem Boden centrifugirt, bis sich Sediment bildet; bei wenig vorhandenem Sediment wird dieses in demselben Gefäss mit neuen Harnmengen wiederholt, bis eine Niederschlagschicht erscheint. Die klare Flüssigkeit wird abgossen, der Niederschlag mit 2 bis 10 %ig. Formaldehydlösung übergossen und damit aufgeschüttelt. In der Ruhe setzt sich der Niederschlag flockig ab, so dass er jederzeit mittels Pipette aufgenommen werden kann. Bei Blut wird vor der Formaldehydlösung concentrirte wässrige Sublimatlösung (1:20) zugefügt und sechsmal mittels Wasser (durch Centrifugiren) ausgewaschen.

*Zur Conservirung von Harnsedimenten* erwies sich nach P. Jacobsohn<sup>3)</sup> der Zusatz eines kleinen Thymolkrystalls zum Harn als sehr nützlich.

1) Wiener med. Presse 1896, 1852; d. Pharm. Centralh. 1896, 636.

2) Centralbl. f. innere Med. 1896, No. 30; d. Pharm. Centralh. 1896, 680.

3) Monatsh. f. prakt. Dermatol.; d. Pharm. Centralh. 1896, 472.

Zur *Bestimmung des Harnstoffes* im Harn hat E. Riegler<sup>1)</sup> folgende Methode beschrieben, welche auf die Zerlegung des Harnstoffes durch Millon's Reagens in Kohlensäure und Stickstoff beruht; diese beiden Gase werden zusammen aufgefangen und aus dem Gesamtvolumen derselben der Harnstoff berechnet. Der Apparat besteht aus einem Probirglas mit doppelt durchbohrtem Kautschuckstopfen; die eine Durchbohrung trägt eine Trichter-röhre mit Hahn, durch die andere führt das Gasableitungsrohr. Zur Anwendung kommt 1 cc Harn im Probirglas und 2 cc Millon's Reagens im Trichterrohr. Man giebt in letzteres 4 Tropfen des Reagens mehr und lässt soviel beim Ablassen im Trichter zurück. Sobald das Millon'sche Reagens mit dem Harn zusammenkommt, giebt es eine stürmische Gasentwicklung; nachdem dieselbe vorüber ist, wird zum Aufkochen erhitzt. Das in eine Messröhre abgeführte Gasgemenge wird gemessen und 2 cc (= Volumen des angewendeten Millon'schen Reagens) abgezogen. Aus einer Tabelle liest man die in 100 cc Harn enthaltene Harnstoffmenge ab, z. B.:

	10°	15°	20°	25°
1 cc Gas	1,316	1,286	1,256	1,225
10 „ „	13,156	12,859	12,562	12,254
20 „ „	26,312	25,718	25,124	24,508
30 „ „	39,468	38,577	37,686	36,762

etc. etc. Von einem Harn, der sehr wenig Harnstoff enthält, nimmt man 2 bis 4 cc in Arbeit und bringt dies bei der Berechnung in Ansatz. Für die Herstellung des Millon'schen Reagens giebt Riegler folgende Vorschrift: 10 cc Quecksilber werden in 130 cc Salpetersäure (1,4) aufgelöst, und die Lösung mit 140 cc Wasser verdünnt. Eine Zusammenstellung der erforderlichen Apparate ist von der Firma Hegershoff in Leipzig oder von A. Kreidl in Prag zu beziehen.

Bei *Bestimmung des Harnstoffes* nach der bekannten Hypobromitmethode werden nach A. H. Allen<sup>2)</sup> meist nur ca. 92 % des Stickstoffes gefunden. Genauere Resultate sollen nach folgender Modification des Verfahrens erhalten werden. Man versetzt 5 cc Harn mit 0,25 g Cyankalium, mischt nach erfolgter Lösung mit 25 cc 40 %iger Natronlauge, verbindet den Kolben mit dem Nitrometer und lässt mittels Tropftrichter eine Lösung von 2 cc Brom in 16 cc 20 %iger Bromkaliumlösung zufließen.

Eine von Schmied<sup>3)</sup> angegebene *Methode zur Bestimmung des Harnstoffes* besteht darin, dass man den Harn unter Zusatz von Baryumcarbonat im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt. Dabei zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak, letzteres wird abdestillirt und in  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure aufgefangen. Von den im Harn vorkommenden normalen und pathologischen Bestandtheilen wird weder Harnsäure noch Hippursäure, noch Eiweiss unter diesen Bedingungen unter Ammoniakbildung zerlegt, wohl aber ist das Kreatinin im Stande, etwas Ammoniak zu liefern.

1) Wien. med. Blätter 1896, No. 21; d. Pharm. Centralh. 1896, 637.

2) Chem. Zeitg. 1896, 154. 3) D. med. Wchschr. 1895, Beilage S. 109.

Das vorher gebildete Ammoniak des Harns muss bestimmt und abgezogen werden. Die Versuche mit künstlichen Mischungen ergaben genaue Resultate.

Um zu einer einwandfreien *Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Blut und in den Organen* zu gelangen, hat B. Schöndorff<sup>1)</sup> das Verhalten einer grossen Reihe stickstoffhaltiger Substanzen des Thierkörpers (Harnstoff, Amidosäuren, Harnsäuregruppe, Kreatin, Kreatinin) zu Phosphorwolframsäure, zu Phosphorsäure bei 150° und 230°, sowie zu alkalischer Baryumchloridlösung (Bunsen'sche Methode) bei 150° und 230° untersucht. Im Anschluss an diese Untersuchungen giebt Verf. folgende Methode der Harnstoffbestimmung an: Blut und andere thierische Flüssigkeiten werden direct mit Phosphorwolframsäure + Salzsäure gefällt, das Filtrat wird mit Kalkpulver alkalisirt, filtrirt und im Filtrat der Gesamtstickstoff bestimmt, der Stickstoff, welcher sich beim Erhitzen mit Phosphorsäure auf 150° ergibt und die Kohlensäure, welche beim Erhitzen mit alkalischer Baryumchloridlösung entsteht. Auf 1 Mol. Ammoniak müssen dann 2 Mol. Kohlensäure erhalten werden. — Zur Harnstoffbestimmung in den Organen werden dieselben zerkleinert, mit Alkohol ausgezogen, der Auszug nach Ansäuern bei 50° eingedampft; der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, wieder eingedampft. Der jetzt erhaltene Rückstand wird mit Phosphorwolframsäure + Salzsäure gefällt, filtrirt; das weitere Verfahren ist dann wie beim Blut.

Eine neue Methode zur *Bestimmung der Harnsäure im Harn*. In einer vorläufigen Mittheilung giebt M. Krüger<sup>2)</sup> ein Verfahren an, welches auf der Fällbarkeit der Harnsäure und der Alloxinbasen durch Kupfersulfat in Verbindung mit Natriumbisulfid beruht: 1. In 100 cc Harn wird zunächst der Harnsäureplus Alloxinbasen-Stickstoff bestimmt, indem 100 cc Harn zum Sieden erhitzt, mit 100 cc NaHSO<sub>3</sub> Lösung und 10 cc Kupfersulfatlösung (13 %) versetzt werden. Dann giebt man noch 5 cc einer 10%igen BaCl<sub>2</sub>-Lösung hinzu, hält die Mischung noch 3 Minuten im Sieden und lässt sie 2 Stunden lang stehen. Alsdann filtrirt man die Flüssigkeit, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser gründlich aus und bestimmt den N-Gehalt desselben nach der Kjeldahl'schen Methode. 2. 200 cc des Harns werden mit Natriumcarbonat bis zur Entsehung eines flockigen Niederschlages, dann mit 5 cc 10 %iger Essigsäure versetzt, um die Harnsäure frei zu machen. Hierauf giebt man 0,5 g von auf nassem Wege vorbereitetem Braunstein hinzu und erhält die Flüssigkeit  $\frac{1}{4}$  Stunde lang unter stetem Umrühren im schwachen Sieden. Nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat digerirt man den Harn mit 10 cc der Natriumbisulfidlösung, bis die Hauptmenge des Braunsteins als Mangansulfat gelöst ist, fügt 10 cc der Kupfersulfatlösung, 5 cc der

1) Pfleger's Arch. Bd. 62, S. 1.

2) Ztschr. f. phys. Chemie XXI, 1896, Heft 4.

Baryumchloridlösung hinzu, erhält die Flüssigkeit 3 Minuten im Kochen und lässt sie 2 Stunden stehen. Der Niederschlag wird in derselben Weise, wie unter 1 angegeben, behandelt. Man erhält den Alloxinbasen-Stickstoff: Die Differenz zwischen 1. und 2. soll den Harnsäure-Stickstoff angeben.

*Ueber die Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harn.* Aus Arbeiten von Smale<sup>1)</sup> ergaben sich für die Löslichkeit der Harnsäure folgende Zahlen: In Wasser ist die Harnsäure im Verhältniss 1:2400 löslich; geringer ist ihre Löslichkeit in Chlornatriumlösungen und nimmt dieselbe mit steigendem Kochsalzgehalt ab. Auch kann durch grössere Kochsalzmengen eine Ausfällung der Harnsäure stattfinden. Die Gegenwart von Harnstoff hebt die Löslichkeit der Harnsäure und vermindert die Fällung derselben durch Salzsäure. Die Löslichkeit der Harnsäure in neutralen Natriumphosphatlösungen ist eine recht grosse, in saurer Natriumphosphatlösung ist dieselbe geringer, so dass Harnsäure aus gesättigten Lösungen durch Mononatriumphosphat grösstentheils gefällt wird. Verfasser stellte sich schliesslich eine Lösung her, in welcher sämmtliche bisher besprochene Stoffe in gleichem Verhältnisse gelöst waren, wie im Harn, und fand nach Sättigung dieser Flüssigkeit mit Harnsäure bei 36° folgende Werthe für die in 100 cc gelöste Harnsäure: Nach Ludwig und Salkowski 0,1005 g, durch Fällung mit Salzsäure 0,0904 g. Verfasser glaubt aus seinen Versuchen schliessen zu dürfen, dass der wirkliche Harnsäuregehalt des normalen Harns auch die nach der Silbermethode erhaltenen Werthe unter Umständen wesentlich überschreiten dürfte.

Als Erfordernisse einer zuverlässigen in allen Fällen brauchbaren *Eiweisreaction für die Harnprüfung* bezeichnet A. Jolles<sup>2)</sup> die folgenden: Das Reagens muss farblos sein, die Reaction muss gestatten, quantitativ nicht mehr bestimmbare Eiweissmengen noch zu differenziren z. B. als deutliche Spuren, Spuren, geringe Spuren, die Empfindlichkeitsgrenze muss soweit gehen, dass man bei negativem Ausfall der Probe die Anwesenheit pathologischer Eiweiss Spuren mit Sicherheit ausschliessen kann, und endlich muss die Wirksamkeit des Reagens völlig unabhängig von der Zusammensetzung des Harnes sein. Verfasser fand, dass die beiden Reactionen, die sich bisher am besten bewährten, die Essigsäure-Ferrocyankaliprobe und die mit Spiegler's Reagens (Lösung von 8 Sublimat, 4 Weinsäure, 20 Rohrzucker in 200 Wasser), nicht allen diesen Anforderungen entsprechen. Während die Schärfe der bei letzterer Probe erhaltenen Resultate von dem Gehalt des Harns an Kochsalz abhängig sei, störe bei der erstgenannten Probe die bei nitrithaltigen Harnen auftretende intensiv gelbe Färbung, auch sei die zu erreichende Empfindlichkeit noch nicht völlig ausreichend. Jolles giebt daher folgendes neue Reagens an: Hydrargyrum bi-

1) Centralbl. f. Physiologie 1895, 385; d. Pharm. Centralh. 1896, 9.

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1895, 306; d. Pharm. Centralh. 1896, 77.

chloratum corros. 1,0, Acidum succinicum 2,0, Natrium chloratum 1,0, Aqua destillata 50,0. Die Prüfung auf Eiweiss geschieht in der Weise, dass man 4 bis 5 cc von dem vorher filtrirten Harn mit 1 cc 30 %iger Essigsäure ansäuert, hierauf mit 4 cc des Reagens versetzt und schüttelt. In einem zweiten Reagensglase versetzt man 4 bis 5 cc Harn ebenfalls mit 1 cc Essigsäure, fügt aber dann statt des Reagens 4 cc destillirtes Wasser zu und schüttelt. Durch Vergleich beider Proben lassen sich noch Eiweiss Spuren entdecken, welche mit der Ferrocyankaliprobe nicht mehr zu erkennen sind; die Empfindlichkeitsgrenze dürfte bei 1:120000 liegen. Das neue Reagens ist farblos und für jeden Harn brauchbar, mit alleiniger Ausnahme der Jodharn, bei denen die Bildung von Quecksilberjodid störend wirkt. Bei trüben Bacterienharnen kann man das Reagens auch (nach Art des Spiegler'schen Reagens) zur Ueberschichtungsprobe verwenden, wobei das Klären des Harns wegfallen kann.

*Zur Bestimmung des Eiweiss in stark albuminhaltigen Harnen* verfährt Georges<sup>1)</sup> folgendermaassen: 50 g des reinen oder nach dem Vorschlag von Mercier auf 1:5 oder 1:10 verdünnten Harnes werden mit 10 cc gesättigter Magnesiumsulfatlösung und nach dem Aufkochen mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Der Niederschlag wird so lange gewaschen, bis das Ablaufende mit Baryumchlorid keine Trübung mehr ergibt. Dieses altbekannte Verfahren kann ebensogut bei Spuren wie bei grösseren Mengen von Eiweiss angewendet werden.

Zur Austellung der *Eiweissprobe* nach J. Truax<sup>2)</sup> ist es nur nöthig, in Alkohol (von 60 bis 95 %), der sich in einem Reagensglas oder in einem Glas-Einnehmebecher befindet, den zu prüfenden Harn einzutropfeln. Ist er Eiweiss enthaltend, so werden weisse Streifen jedem Tropfen folgen. Da die einzige Substanz, die ähnlich reagirt, nämlich Schleim, diffuse wolkige Trübungen erzeugt, ist ein Irrthum bei der Probe ganz ausgeschlossen. Sie kann übrigens auch als „Schichtprobe“ ausgeführt werden, in der Art, dass der Alkohol vorsichtig über den Harn gegossen wird. Ist Eiweiss vorhanden, so bildet sich eine scharf abgegrenzte ringförmige Zone, während bei Anwesenheit von Schleim wiederum nur eine zerstreute wolkige Trübung entsteht. Die Probe ist so empfindlich, dass sie noch ein Theil Eiweiss in 10000 Theilen Harn anzeigt.

*Zur Bestimmung von Eiweiss und Albumosepepton im Harn.* Bei gleichzeitiger Gegenwart der beiden genannten Körper im Urin verfährt A. Lambotte<sup>3)</sup> wie folgt: Der klare angesäuerte Harn wird zunächst durch Erwärmen vom Eiweiss befreit; der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Ein Theil des Filtrats wird mit dem Pikrocitrinreagens behandelt. Entsteht kein

1) Journ. d. Pharm. et de Chim. IV, No. 3. 2) The medical Bulletin 1895, 456; d. Pharm. Centralh. 1896, 81. 3) Journ. de Pharm. d'Anvers 1896, Juni.

Niederschlag, so ist kein Pepton vorhanden, entsteht ein Niederschlag, so behandelt man das Filtrat mit Natronlauge, um es alkalisch zu machen, man agitirt und filtrirt. Ein Theil des klaren Filtrats wird auf die von Bourget für die Harnuntersuchung angegebene Methode behandelt. Hiernach wird der Urin mit der Hälfte seines Volumens des Pikrocitrinreagenses versetzt und die Flüssigkeit später in 3 Theile getheilt. Der erste Theil wird zum Kochen gebracht, zum zweiten giebt man etwas Salpetersäure und vergleicht die beiden Flüssigkeiten mit dem dritten Theile. Rührt der Niederschlag von Peptonen her, so löst er sich in den beiden Flüssigkeiten wieder auf; durch Abkühlung fällt er in dem ersten Röhrchen wieder aus.

Chinin in Tagesdosen von 0,5 bis 1 g genommen, kann zu einer Quelle von Irrthümern werden; in diesem Falle giebt das Pikrocitrinreagens eine Fällung, welche sich in der Wärme und durch Zusatz von Salpetersäure wieder löst. Da es nicht immer möglich ist, die Medication des Patienten zu erfahren, behandelt Lambotte einen zweiten Theil des von der Fällung der Eiweissstoffe herrührenden Filtrats mit Natronlauge, wodurch die Phosphate gefällt werden und unterwirft ihn nach der Filtration der Biuretreaction. Rührt der mit Pikrinsäure erhaltene Niederschlag von Chinin her, so tritt die Biuretreaction nicht ein, sind Peptone vorhanden, so bekommt man dagegen die bekannte violette Färbung.

Zum *Nachweis von Pepton neben Eiweiss im Harn* empfiehlt A. Jaworski<sup>1)</sup> folgendes Verfahren: Man versetzt den Harn im Ueberschuss mit Natriumbicarbonat, filtrirt, dampft zu einem Drittel des Volumens ein, schüttelt mit Amylalkohol aus und neutralisirt mit Citronensäure. Zu 4 cc des in solcher Weise präparirten Harns wird ein Tropfen von einer wässerigen Ammonolybdänatlösung (1 = 40) gegeben, welche noch 10 % Citronensäure gelöst enthält. Ist Eiweiss oder Pepton vorhanden, so erfolgt weisse Trübung. Um zu entscheiden, ob beide Körper gegenwärtig sind, erwärmt man den Niederschlag und filtrirt schnell; die Peptonverbindung befindet sich dann im Filtrat und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, hingegen bleibt beim Erwärmen der Eiweissniederschlag ungelöst.

*Ueber eine einfache quantitative Bestimmung des Traubenzuckers im Harn mittels gasanalytischer Methode* von A. Jassoy<sup>2)</sup>.

Kontroverse über die *quantitative Bestimmung des Traubenzuckers im Harn* zwischen A. Jassoy<sup>3)</sup> und Th. Lohnstein<sup>4)</sup>.

*Ueber die gastolumetrische Bestimmung des Traubenzuckers und der Harnsäure*; von E. Riegler<sup>5)</sup>.

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, No. 6. 2) Apoth. Zeitg. 1896, 84.  
3) Ebenda 1896, 78 u. 164. 4) Ebenda 64 u. 65.  
5) Wien. med. Blätter 1896, No. 29; d. Pharm. Centralh. 1896, 788.



*Eine Bestimmungsmethode des Traubenzuckers und der Harnsäure auf gasvolumetrischem Wege; von E. Riegler<sup>1)</sup>.*

*A. Bestimmung des Traubenzuckers.*

Ein bestimmtes Volumen einer Fehling'schen Lösung wird durch einen Ueberschuss von salzsaurem Phenylhydrazin unter Entwicklung von Stickstoff vollständig reducirt nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3\text{HCl} + 2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Das Gewicht des freigewordenen Stickstoffs sei  $= P$ . — Wird nun ein gleiches Volumen Fehling'scher Lösung vorher mit einer Traubenzuckerlösung erhitzt und nach erfolgter Reduction mit einem Ueberschuss von salzsaurem Phenylhydrazin behandelt, so wird das Gewicht des jetzt freigewordenen Stickstoffes  $= p$  kleiner sein als das erste  $P$  und die Differenz  $P - p$  der Traubenzuckermenge, welche die Reduction bewirkte, direct proportional. Multiplicirt man  $(P - p)$  mit 2,6, so erhält man die gesuchte Traubenzuckermenge. Auf Grundlage dieser Verhältnisse hat Verf. ein Verfahren zur gasvolumetrischen Bestimmung des Traubenzuckers ausgearbeitet. Um die Grösse  $P$  zu bestimmen, bringt man in ein Probirrohr von 20 cm Höhe und 2 cm Durchmesser genau je 5 cc Kupferlösung und alkalische Seignettesalzlösung nebst 15 cc dest. Wasser. Das Probirrohr kann mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen luftdicht verschlossen werden; die eine Bohrung trägt eine mit Hahn versehene Trichterröhre, die andere eine Glasröhre, welche mittels eines Kautschukschlauches mit einem Azometer von Knop-Wagner in Verbindung gebracht wird. Das verschlossene Probirrohr stellt man in einen mit Wasser gefüllten Stehcylinder von 20 cm Höhe und 10 cm Durchmesser, wartet bis sich die Temperatur ausgeglichen hat, entfernt den Glashahn und trachtet, dass das Wasser in der U-Röhre des Messapparates gleich hoch, und zwar in der Messröhre gerade auf 0 steht; man schliesst dann den Glashahn, bringt 2 cc einer frischbereiteten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (0,5:6) in die Trichterröhre, lässt 10–15 cc Wasser aus dem Messapparat fliessen, öffnet den Hahn der Trichterröhre und lässt die Phenylhydrazinlösung bis auf 1–2 Tropfen in das Probirrohr ab. Nun schüttelt man das Reagensglas 1–2 Minuten kräftig durch, wartet 5 Minuten, schüttelt wieder und wiederholt dies nach weiteren 5 Minuten noch einmal. Das Probirrohr wird alsdann in das Gefäss mit Wasser gebracht und nach 5 Minuten und Gleichstellung des Wasserniveaus in den Röhren des Messapparates das entwickelte Volumen Stickstoff abgelesen; man notirt dann Temperatur und Barometerstand und entnimmt aus der Tabelle von Baumann den Factor, mit welchem man das abgelesene Volumen Stickstoff weniger 2 cc (welche der Phenylhydrazinlösung entsprechen) zu multipliciren hat, um das Gewicht von  $P$  zu erfahren. Dieses Gewicht, ausgedrückt in mg, bleibt constant für eine gegebene Kupferlösung und ist nur von

6) Wien. med. Blätter 1896, S. 451; d. Apoth. Zeitg.

Zeit zu Zeit zu controlliren. Zur Bestimmung des Zuckers im Harn bringt man in ein Becherglas je 5 cc Kupfer- und Seignettesalzlösung mit 10 cc Wasser, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und giebt in die siedende Flüssigkeit 5 cc des 5fach verdünnten Harns, falls das spec. Gewicht desselben bis 1,030 geht, des zehnfach verdünnten Harns, wenn das spec. Gewicht über 1,030 ist. Nach kurzem Kochen lässt man etwa 5 Minuten abkühlen, spült mit 5 cc Wasser in das Probirrohr und verfährt wie oben, worauf man p erhält. — Die Resultate sind für praktische Zwecke befriedigend.

#### B. Bestimmung der Harnsäure.

Bekanntlich hat Harnsäure ebenfalls die Eigenschaft, Fehling'sche Lösung zu reduciren, und zwar reducirt 1 Molekül Harnsäure 2 Moleküle schwefelsaures Kupfer. Bezeichnen wir mit P die N-Menge, welche 10 cc Fehling'sche Lösung aus Phenylhydrazin in Freiheit setzen und mit p das Gewicht von N, welches 10 cc Fehling'sche Lösung nach der Reduction liefern, so ist der theoretische Faktor, mit welchem die Differenz  $P-p$  multiplicirt werden müsste, damit das Product die Harnsäuremenge darstelle, 6. Aus einer grossen Reihe von Versuchen hat sich jedoch ergeben, dass man die Differenz mit dem Faktor 7 multipliciren muss. Zur Abscheidung der Harnsäure bringt man 100 cc Harn und 5 cc conc. Salzsäure, lässt 24—48 Stunden an einem kühlen Orte stehen, giesst die klare Flüssigkeit ab oder filtrirt durch ein sehr kleines Filter und spritzt die Krystalle nach dem Durchstossen des Filters mit 2—3 cc Wasser wieder in das Becherglas. Nun fügt man 5 cc Seignettesalzlösung und 10 cc Wasser hinzu, löst die Harnsäure durch Umschwenken, bringt 5 cc Kupferlösung hinein und erhält die Flüssigkeit 3—4 Minuten im Sieden. Nach dem Abkühlen verfährt man wie bei der Bestimmung des Traubenzuckers. Zu der gefundenen Harnsäuremenge hat man nach der Correctur von Zabelin und Voit noch 4,5 mg zu addiren. — Auch hier sind die Resultate genügend.

Zur Bestimmung des Zuckers im Harn durch Polarisation oder Titration nach Fehling hat B. A. van Ketel<sup>1)</sup> die Klärung des Harnes durch Zusatz von 4 cc Acid. carbolic. liquef. und 10 bis 15 cc einer 10 %igen Bleiacetatlösung zu 50 cc Flüssigkeit vorgeschlagen. Zur polarimetrischen Untersuchung ist das Filtrat dann direct geeignet, während vor der Titration mittels Fehling'scher Lösung das Blei zu entfernen ist.

Wie wichtig es ist, wann und unter welchen Bedingungen der zu untersuchende Harn entnommen wird, zeigt folgender von Laxenburg<sup>2)</sup> veröffentlichte Fall. Der 24stündige Harn des Patienten zeigte das spec. Gewicht 1,034 und enthielt 6,1 % Zucker (Polarimeter Laurent). Dem Patienten wurde eine Milchkur verordnet. Merkwürdigerweise enthielt der am 3. Tage

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie 22. 278.

2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 694.

Morgens, um 12 Uhr Mittags und 7 $\frac{1}{2}$  Uhr Abends entnommene Harn keinen Zucker, während der um 2 Uhr Nachmittags gesammelte reichliche Mengen Zucker besass. Weitere Erhebungen ergaben, dass der Morgenharn stets zuckerhaltig, der Abendharn aber immer zuckerfrei war. Der Fall zeigt, welche Fehler und Missverständnisse entstehen können, wenn bei der Harnanalyse, wie sehr häufig, nur ein beliebiger Theil, nicht aber der Harn von 24 Stunden untersucht wird.

Auch G. Setti <sup>1)</sup> behandelte einen Diabeteskranken, in dessen Tagesharn er Zucker nachweisen konnte, während im Abendharn ihm der Nachweis nur ungenügend oder gar nicht gelang.

*Reducirende Wirkung des Harns nach dem Genusse von Spargel.* Wie nach dem Genusse von Rhabarber, Sulfonal, Quassin u. s. w., so tritt auch bei Spargel eine Reduction von Fehling'scher Lösung durch den Harn ein. Die Reaction ist am stärksten nach 19 Stunden und verschwindet nach 30 Stunden. Es empfiehlt sich auch hier die Behandlung des Urins mit Bleiessig und dann mit Magnesiumsulfat, bevor man mit Fehling'scher Lösung kocht <sup>2)</sup>. Bekanntlich tritt nach Genuss von Spargel, Sulfonal etc. im Harn Methylmercaptan auf; vielleicht bewirkt dieses die Reduction. (Red. d. Pharm. Centralh.)

Die gebräuchlichsten Methoden zur *Untersuchung des Harns auf Aceton* hat L. Willen <sup>3)</sup> auf ihre Brauchbarkeit in der Praxis geprüft und ist dabei zu dem Schlusse gelangt, dass sowohl die Gerhardt'sche Reaction mit Eisenchlorid, als auch der von Legal vorgeschlagene Nachweis durch Nitroprussidnatrium zuverlässige Resultate liefern. Er empfiehlt die bekannte Bestimmung des Acetons in Form von Jodoform und verföhrt dabei so, dass 300 bis 500 cc des Urins mit 30—50 cc verdünnter Schwefelsäure gemischt und dann langsam unter sorgfältiger Kühlung der Destillation unterworfen werden. In dem so gewonnenen Destillate lassen sich dann noch 0,05—0,1 % Aceton leicht nachweisen. Für den quantitativen Nachweis hält er die Bestimmung des Jodoforms nicht für geeignet. Auch die Titration des Destillates durch Permanganatlösung führte nicht zu übereinstimmenden Resultaten, so dass Willen einen neuen Weg einschlug. Er mischte wiederum 300—500 cc Urin mit 30—50 cc verdünnter Schwefelsäure, unterwarf das Gemisch sehr vorsichtig der Destillation und bestimmte dann in den zuerst übergegangenen 60 cc (die alles Aceton enthalten) das specifische Gewicht, nach welchem, da das ebenso erhaltene Destillat von normalem Urin das specifische Gewicht 1,000 zeigt, der Acetongehalt auf Grund nachstehender Tabelle leicht mit genügender Sicherheit zu ermitteln war. Es besitzt nämlich nach Willen das Destillat eines Harnes

mit 0,25 % Aceton das specifische Gewicht: 0,9999

1) d. Apoth. Zeitg. 1896, 152. 2) Répert. de Pharm. 1896, 367.

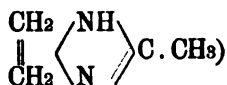
3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896, 46; d. Pharm. Zeitg.

mit 0,5 %	Aceton	das	specifische	Gewicht:	0,9996
" 0,75 "	"	"	"	"	0,9993
" 1 "	"	"	"	"	0,9988
" 1,5 "	"	"	"	"	0,9983
" 2 "	"	"	"	"	0,9976
" 2,5 "	"	"	"	"	0,9969
" 3 "	"	"	"	"	0,9961
" 4 "	"	"	"	"	0,9949
" 5 "	"	"	"	"	0,9936

**Harnfarbstoffe.** Nach Kramm kann man den Harn mittels Phenols nicht nur vollständig entfärben, sondern auch den gelben Harnfarbstoff leicht isoliren. Coninck machte darauf aufmerksam, dass man die Farbstoffe des Harns am schnellsten durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure zerstört, wenn man eine reine Chlorreaction erzielen will<sup>1)</sup>.

Zum *Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn* wurde von A. Lambotte<sup>2)</sup> folgende bequeme Methode empfohlen: Man giebt in ein Reagensglas 1 oder 2 cc concentrirte Schwefelsäure und eine Kleinigkeit gepulvertes Kalinitrat und schichtet vorsichtig über diese Mischung etwas von dem zu prüfenden Harn. Dabei wird sich die bekannte grüne Färbung an der Berührungsfläche zeigen, wenn Gallenfarbstoffe zugegen waren.

Ein Verfahren *zum Nachweis von Lysidin im Harn* veröffentlichte Ladenburg<sup>3)</sup>. Dasselbe besteht darin, dass man die lysidinhaltige Lösung mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge schüttelt, wodurch das Lysidin (Methylglyoxalidin,



als schwerlösliches, bei 244° schmelzendes Dibenzoyläthylendiamin =  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NHC}_7\text{H}_5\text{O})_2$  abgeschieden wird. Lysidinhaltiger Harn ist zunächst durch Abdampfen möglichst einzuengen, sodann mit concentrirter Natronlauge zu versetzen und mit Chloroform mehrmals auszuschütteln; nach Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt, falls die Chloroformausschüttelungen vorher mit Kaliumcarbonat entwässert wurden, das Lysidin als Krystallmasse, welche die Ladenburg'sche Benzoylreaction geben muss.

Durch zufällige Auffindung von *Giftspuren im Harn* Gesunder veranlasst, untersuchte Kóssa<sup>4)</sup> den Harn verschiedener Individuen auf Giftstoffe und konnte in demselben Spuren von Arsen, Kupfer und Quecksilber nachweisen, welchen Befunden Verfasser ausser der toxikologischen auch Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Medicin beimisst. Dieselbe wird um so grösser werden, wenn sich die gegründete Vermuthung bestätigen sollte, dass

1) Pharm. Ztg. 1896, 166. 2) Journ. d. Pharm. d'Anvers 1896, 864.

3) Ber. d. D. chem. Ges. 1895, Heft 19.

4) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 681; d. Pharm. Centralh. 1896, 740.

die Ausscheidung der eingeführten Gifte eine unvollständige ist, dass mit der Zeit Cumulation eintritt, in welchem Falle grössere Mengen der Gifte in den Organen nachweisbar würden.

Zum *elektrolytischen Nachweis von Blei im Harn* empfiehlt P. Weinhard<sup>1)</sup> auf Grund seiner Untersuchungen, welche eine störende Wirkung der im Harn enthaltenen organischen Substanzen ergaben, folgendes Verfahren: Der bis auf die Hälfte concentrirte Harn wird mit 65 %ig. Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) zur Zerstörung der organ. Substanzen auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf vollständig eingedampft. Dann wird der Rückstand mit Salpetersäure versetzt, mit destillirtem Wasser verdünnt und mit einem Bunsen-Element elektrolysirt unter Erwärmen der Flüssigkeit auf 50°. Bei Anwesenheit von Blei bedeckt sich die positive Elektrode mit einem braunen Beschlage, der sich durch Auflösen in salpeterhaltigem Wasserstoffsuperoxydwasser und Zufügen von Kaliumchromatlösung als Bleisuperoxyd charakterisiren lässt. Durch die im Laboratorium von Kämmerer in Nürnberg ausgeführten Versuche konnte selbst bei 0,001 g Bleinitrat im Liter die Reaction noch deutlich erhalten werden.

---

1) Pharm. Centralh. 1896, 759.

## VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel und der Gebrauchsgegenstände.

### A. Allgemeiner Theil.

Im Jahre 1896 sind u. A. folgende *Berichte öffentlicher und privater Untersuchungsanstalten* erschienen und, soweit zugänglich und erforderlich, in den nachfolgenden Einzelabschnitten berücksichtigt worden:

#### a. Untersuchungsanstalten in Deutschland:

*Bericht des städtischen Untersuchungsamtes für Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände zu Bochum* vom 1. April 1895 bis 31. März 1896; von W. Schulte.

*Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1894 bis 31. März 1895*; von H. Fischer.

*Chemisches Laboratorium zu Dortmund, amtliche Stelle für Lebensmitteluntersuchungen*; von O. Kaysser. Bericht über das Jahr 1895.

*Städtisches Untersuchungsamt in Elberfeld*. Bericht über die Zeit vom 1. April 1895 bis 31. März 1896; von J. Heckmann <sup>1)</sup>.

*Chemisches Staatslaboratorium in Hamburg*. Bericht über das Jahr 1895; von M. Dennstedt.

*Chemisch-technisches Laboratorium in Kiel*. Bericht über das Jahr 1895; von Schulte und Amsel <sup>2)</sup>.

*Lebensmitteluntersuchungsamt zu M.-Gladbach*. Bericht über die Zeit vom 1. April 1895 bis 31. März 1896; von G. Neuhoeffer <sup>3)</sup>.

*Jahresbericht des städtischen Untersuchungsamtes und der behördlichen Untersuchungsstation zu Osnabrück*; von W. Thoerner <sup>4)</sup>.

*Lebensmittel-Untersuchungsamt des Kreises Ruhrort a. Rh.* Bericht über das Jahr 1895; von C. Brebeck <sup>5)</sup>.

*Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums der Kaiserl. Polizeidirection in Strassburg* in der Zeit vom 1. Januar 1895 bis 1. Januar 1896; von C. Amthor.

*Uebersicht über die im Jahre 1895 von Untersuchungsanstalten und Laboratorien in Bayern untersuchten Nahrungs- und Genussmittel, sowie Gebrauchsgegenstände*; zusammengestellt von C. Mai <sup>6)</sup>.

*Jahresbericht des chemisch-technischen Untersuchungs-Laboratoriums von Carl Buchner & Sohn über das Jahr 1895 in München*.

1) Chem.-Ztg. 1896, 362.

2) ebenda 70.

3) ebenda 409.

4) ebenda 698.

5) ebenda 132.

6) Ber. XV. Vers. d. freien Vereinig. bayer. Vertr. der angew. Chem. 1896, 58.

*Jahresbericht der städtischen Untersuchungsanstalt Ansbach für das Jahr 1895*; von W. Arnold <sup>1)</sup>.

*Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel in Nürnberg während des Jahres 1895*; erstattet von H. Kämmerer.

*Jahresbericht des bayr. Gewerbemuseums in Nürnberg*; von H. Stockmeier <sup>2)</sup>.

*Aus dem Jahresberichte des städtischen chemischen Untersuchungsamtes und öffentlichen Laboratoriums zu Stuttgart für das Jahr 1895*; von A. Bujard <sup>3)</sup>.

VII. *Bericht des chemischen und bakteriologischen Laboratoriums und städtischen chemischen Untersuchungsamtes zu Ulm a. D.*; von C. Wacker. Vom 1. Januar 1894 bis 1. April 1896.

### b. Untersuchungsanstalten im Auslande:

*Bericht über die Thätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des Allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereines und des Wiener Apotheker-Hauptgremiums für die Zeit vom 1. September 1895 bis 22. August 1896*; erstattet von Mansfeld.

*Chemische Centralversuchstation in Wien*. Bericht über das Jahr 1895; von F. Fuchs und F. Schiff <sup>4)</sup>.

*Öffentliches chemisch-mikroskopisches Laboratorium von M. und A. Jolles in Wien* <sup>5)</sup>. Bericht über die Zeit vom 1. Januar bis 31. December 1895.

*Öffentliches chemisches Laboratorium der Handelsacademie zu Pressburg*. Bericht über das Jahr 1895; von A. v. Asbóth <sup>6)</sup>.

*Bericht über die Thätigkeit des chemischen Institutes der Haupt- und Residenzstadt Budapest im Jahre 1895*; von M. Balló <sup>7)</sup>.

*Chemisches Laboratorium der Stadt Czernowitz*. Bericht über das Jahr 1895; von Neumann-Wender <sup>8)</sup>.

*Fälschungen in Belgien* <sup>9)</sup>. Untersuchungsergebnisse von Nahrungsmitteln, im Laboratorium der Stadt Brüssel.

*Jahresbericht des Untersuchungsamtes Lüttich im Jahre 1894*; von M. de Molinari <sup>10)</sup>.

*Jahresbericht des Untersuchungsamtes in Lüttich im Jahre 1895*; von M. de Molinari <sup>11)</sup>.

*Bericht über die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel in der Stadt Rotterdam im Jahre 1895*; von A. Lam <sup>12)</sup>.

*Bericht des kantonalen chemischen Laboratoriums zu Basel über das Jahr 1895*; von H. Kreis.

*Bericht des kantonalen chemischen Laboratoriums in Bern über das Jahr 1895*; von F. Schaffer.

*Cantonales Laboratorium von Neuchâtel*; von O. Billeter <sup>13)</sup>. Bericht über das Jahr 1895.

*Bericht des Cantons-Chemikers in St. Gallen* C. Ambühl über das Jahr 1895.

*Jahresbericht des Cantons-Chemikers des Cantons Thurgau für das Jahr 1895*; von A. Schmid.

*Jahresbericht des Stadt-Chemikers von Zürich über das Jahr 1895*; von A. Bertschinger.

*Thätigkeitsbericht des hygienischen Laboratoriums in Lugano*, erstattet von E. Vinassa.

*Moskauer Sanitäts-Station*. Bericht über die Zeit vom Mai 1893 bis zum Januar 1895; von Th. Erismann <sup>14)</sup>.

1) Forschungsber. 1896, 234.

2) ebenda 301.

3) ebenda 302.

4) Chem.-Ztg. 1896, 40.

5) ebenda 182.

6) ebenda 91.

7) ebenda 218.

8) ebenda 326.

9) Rev. internat. falsif.

1896, IX, 75.

10) ebenda 7.

11) ebenda 149.

12) ebenda 37.

13) Chem.-Ztg. 1896, 824.

14) ebenda 153.

Am 3. und 4. October tagte in Coburg unter dem Vorsitz des Direktors des Kaiserl. Gesundheitsamtes Wirklichen Geheimen Oberregierungs Rathes Köhler die von diesem einberufene Versammlung Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker, um in Verfolgung der Eisenacher Beschlüsse von 1894 *einheitliche Verfahren zur Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln* zu entwerfen. Es gelangte eine auf Grund verschiedener Referate von dem geschäftsführenden Ausschuss ausgearbeitete Vorlage <sup>1)</sup> zur Berathung, welche betraf:

1. Allgemeine Untersuchungsmethoden (Referenten König und Bömer).
2. Fleisch (Kossel, Mayrhofer, Röttger).
3. Wurst (Hasterlick).
4. Fleischextract und Fleischpeptone (Stutzer und Bömer).
5. Eier (Kossel, Weigmann).
6. Milch und Milcherzeugnisse (Fleischmann, Weigmann).
7. Käse (Weigmann).
8. Speisefette und -Öle (Sendtner, von Raumer, Fleischmann).
9. Conservierungsmittel (Rupp).

Das neue *österreichisch-ungarische Gesetz, betreffend den Verkehr mit Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen* ähnelt in seinem Wortlaut und der ganzen Fassung sehr dem deutschen Nahrungsmittelgesetz. Es unterscheidet sich von diesem besonders dadurch, dass durch die §§ 24—31 die Bestellung, Obliegenheiten, Pflichten u. s. w. von staatlichen Untersuchungsanstalten und die Concessionirung privater Untersuchungsanstalten gesetzlich einheitlich geregelt werden, was in Deutschland bekanntlich nur zum Theil in einzelnen Staaten geschehen ist.

Das deutsche Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879 enthält bekanntlich keine Ausführungsbestimmungen. Die schweizerischen analytischen Chemiker haben dies ebenfalls als Uebelstand empfunden und demzufolge feste Normen für die Untersuchung und Werthbestimmung von Nahrungs- und Genussmitteln vereinbart. Diese Beschlüsse erhalten eine werthvolle Ergänzung durch die Bestimmungen, welche in dem neuen *rumänischen Nahrungsmittelgesetz* vom 11. September 1895 enthalten sind und durch welche sich das rumänische Gesetz sehr vortheilhaft von dem deutschen unterscheidet. Die für die rumänischen Nahrungsmittelchemiker bindenden Vorschriften, welche angeben, wie ein Genussmittel beschaffen sein soll, um als einwandfrei gelten zu können, betreffen: Alkohol, Verbrauchsalkohole, Bier, Kohlensäure Limonaden, Essig, Milch, Käse, Butter, Schweineschmalz und Rindstalg, Pflanzenöle, Getreidemehl, Brod, Kaffee, Cacao, Chokolade, Thee, Honig, Glykose, Zucker <sup>2)</sup>).

1) Inzwischen bei J. Springer-Berlin unter dem Titel „Vereinbarungen zur einheitl. Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln“ Heft I erschienen. 2) Ausführliche Referate in Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1896, 95.



W. Arnold <sup>1)</sup> hat über die *Bedeutung der Röntgen-Strahlen für die Lebensmitteluntersuchung* eine Arbeit veröffentlicht. Im Allgemeinen sind die Kohlenhydrate, Fette, Anilinfarbstoffe für die X-Strahlen durchlässig, doch zeigten sich zwischen den einzelnen Körpern kleine Unterschiede, so dass sich bei Pflanzenölen folgende Reihenfolge der Durchlässigkeit ergab: 1. Ricinusöl, 2. Mandelöl, 3. Provenceröl, 4. Mohnöl, 5. Sesamöl, 6. Baumwollsamensöl; Ricinusöl war bedeutend durchlässiger als die übrigen. Von Fetten war Butter am wenigsten durchlässig, dann reihte sich Schweinefett und als am durchlässigsten Margarin an; durch Mengen verschiedener Fettarten in verschiedenen Procentverhältnissen änderte sich auch das Verhalten gegen X-Strahlen. Bei Gewürzen fand Arnold, dass die Durchlässigkeit mit dem zunehmenden Aschengehalt abnahm, sodass Safran die kleinste Menge, Pfeffer die grösste Menge Strahlen absorbierte. Verunreinigungen von Gewürzen mit Ziegelmehl, Ocker, Sand u. s. w. traten stark hervor, ebenso konnten Verfälschungen von Mehlar ten mit Flussspath, Kreide und Schwerspath sofort erkannt werden. Bei Weinen nahm die Durchlässigkeit mit zunehmendem Zucker gehalte ab, wie überhaupt bei allen untersuchten Flüssigkeiten das Absorptionsvermögen mit der Zunahme des specifischen Gewichtes, bei den Elementen mit der Zunahme des Atomgewichtes sich steigerte.

Zur *Bestimmung geringer Mengen von Metallen in Flüssigkeiten*; von E. R. Budden und H. Hardy <sup>2)</sup>. Bei Anwesenheit mehrerer Metalle sind die Verf. nicht im Stande gewesen, dieselben auf elektrolytischem Wege zu bestimmen, sie geben daher zum Nachweise von Metallen in Getränken den colorimetrischen Methoden den Vorzug.

Zur *colorimetrischen Bestimmung des Bleies* vergleicht Maurice Lucas <sup>3)</sup> die Färbung, die durch Schwefelwasserstoff in der zu prüfenden Lösung hervorgebracht wird, mit der in einer bekannten Bleilösung hervorgerufenen Färbung.

G. Lunge <sup>4)</sup> hat früher mit v. Kéler eine Methode zur *colorimetrischen Bestimmung des Eisens* beschrieben. Er theilt nunmehr einzelne bestimmte Regeln mit, deren Einhaltung zur Erzielung genauer Ergebnisse sich in der Praxis als nöthig herausgestellt haben.

Die *colorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen* nach einer Methode von A. Bornträger <sup>5)</sup>, ursprünglich nur zur Eisenbestimmung im Wein angewendet, ist ebenfalls für Bier, Harn etc. brauchbar.

100 cc der Flüssigkeit werden zur Trockene verdampft, und der Rückstand verascht, sodann mit Wasser und 5 cc verdünnter Salzsäure (1,10) aufgenommen und wieder auf 100 cc aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird nun

1) Centralbl. f. Nahr.-Chem. 1896, Heft XI.

2) Analyst 1896, 238.

3) Bull. Soc. chim. 1896, XV, 89.

4) Zeitschr. f. angew. Chem.

1896, 8.

5) Chem.-Ztg. 1896, 898.

mit  $\frac{1}{10}$  Volum einer 10%igen Rhodankaliumlösung versetzt. Zum Vergleich dient ein Gemisch aus 1 Volum Eisenchloridlösung, welche genau 0,01 g Eisen im Liter enthält, mit  $\frac{1}{10}$  Vol. 10 %iger Rhodankaliumlösung.

Verf. berücksichtigt die seinerzeit von Krüss und Moraht u. A. erhobenen Bedenken gegen die Verwendung von Rhodankalium zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens und gelangt zu dem Schlusse, dass diese Methode brauchbare Zahlen liefere.

Gegenüber Tschirch, welcher 0,05 g Kupfer auf 1 kg Conserven als zulässig erklärt, betont B. Fischer<sup>1)</sup>, dass, so lange die Frage, ob es eine chronische Kupfervergiftung giebt, von Pharmakologen nicht einwandsfrei mit „Nein“ beantwortet ist, das „Kupfern“ der Conserven als eine durchaus überflüssige Operation zu verbieten ist.

Der Kupfergehalt unserer Vegetabilien schwankt, wie Vedrödi<sup>2)</sup> gefunden hat, in den verschiedenen Jahrgängen und auch sonst ganz bedeutend, wie eine vom Verf. aufgestellte Tabelle zeigt.

Die Bestimmung von Kupfer in vegetabilischen Substanzen führen B. H. Paul und A. J. Cownley<sup>3)</sup> in der Weise aus, dass sie ca. 100 g des zu prüfenden Materials im Platintiegel verglühen, die Asche mit concentrirter Salzsäure ausziehen, die Flüssigkeit durch ein vorher mit Säure befeuchtetes Filter filtriren und den auf diesem befindlichen Rückstand mittels heissen Wassers in eine Porcellanschale auswaschen. Der also in Salzsäure unlösliche Rückstand wird dann mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure behandelt, getrocknet und geglüht. Die geglühte Masse wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, und die filtrirte Lösung der ersten Flüssigkeit zugefügt. Auf diesem Wege wird jeder Verlust von metallischem Kupfer vermieden. Aus der auf 30—40 cc concentrirten salzsauren Lösung wird das Kupfer mittels reinen Zinns gefällt. Sollte das abgesetzte Kupfer nicht von ganz reiner Kupferfarbe sein, so löst man es in etwas Salpetersäure und bestimmt dasselbe auf colorimetrischem Wege in ammoniakalischer Lösung.

K. B. Lehmann<sup>4)</sup> behandelt das vegetabilische Material mit concentrirter Schwefelsäure und bestimmt das Kupfer mit Ammoniak oder Ferrocyankalium colorimetrisch. Vedrödi<sup>5)</sup>, der nach der Lehmann'schen Methode arbeitend, 100 mal so viel Kupfer fand als letzterer, verascht das Material vollkommen, nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf, behandelt mit Schwefelwasserstoff und glüht den Niederschlag.

Nach Paul und Cownley ist es möglich, dass bei der Lehmann'schen Methode das Kupfer unter Umständen nicht von der Schwefelsäure gelöst wird; bei der Methode von Vedrödi ist es fraglich, ob die Salzsäure den Aschebestandtheilen sämmtliches

1) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau 1894—95.

2) Chem.-Ztg. 1896, 899.

3) Pharm. Journ. Transact. 1896, No.

1854, 441.

4) Arch. f. Hyg. 1896, Heft 1.

5) Chem.-Ztg. 1896, 584.

Kupfer entziehen kann und, ob ausserdem der ganze Schwefelwasserstoffniederschlag als Kupfer betrachtet werden darf.

Ueber die *Wirkung, Aufnahme und Ausscheidung von Kupfer* hat J. Brandl <sup>1)</sup> höchst beachtenswerthe Untersuchungen angestellt.

*Beiträge zur Lehre von der acuten und chronischen Kupfervergiftung;* von W. Filehne <sup>2)</sup>.

Nach Nissenson und Neumann <sup>3)</sup> lässt sich bei der *gewichts-analytischen Bestimmung des Kupfers* die Fällung mittels Schwefelwasserstoff durch eine solche mit Natriumthiosulfat ersetzen.

Das erhaltene Halbschwefelkupfer wird durch starkes Glühen in der Muffel in Oxyd übergeführt, das gewogen wird. Um z. B. das Kupfer im Messing zu bestimmen löst man 1 g Substanz in 7 cc Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), dampft zur Trockne ein, erhitzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen, löst nach dem Erkalten in Wasser, filtrirt, giebt 5 g festes Natriumthiosulfat zu und kocht bis sich der Niederschlag klar absetzt. Letzterer wird sofort abfiltrirt, heiss ausgewaschen und scharf bis zum constanten Gewicht gegläht.

Zur *volumetrischen Kupferbestimmung* verwendet Rupeau <sup>4)</sup> als Reagens eine Pikrinsäurelösung, welche mit Kupfer einen selbst in Ammoniak unlöslichen Niederschlag hervorbringt und so eingestellt ist, dass je 1 cc derselben 1 mg metallischen Kupfers entspricht.

Dazu braucht man 7,2 g reiner Pikrinsäure auf 1 Liter. Man löst aber am besten etwas mehr als 7,2 g Pikrinsäure in der nöthigen Menge warmen Wassers, fügt ungefähr 30–40 cc Ammoniakflüssigkeit hinzu und füllt mit kaltem Wasser zu 1 Liter auf. Nach einiger Zeit muss die Lösung filtrirt werden. Zum Einstellen dieses Liquors löst man genau 1 g reinen, metallischen Kupfers in reiner Salpetersäure und füllt dann mit Wasser auf 100 cc auf. Je 1 cc dieser Flüssigkeit enthält dann 1 cg Kupfer. Man setzt nun unter beständigem Umrühren die Pikrinsäurelösung hinzu, so lange als die Mischung ihre grünliche Farbe beibehält. Fängt dieselbe an zu verschwinden, dann lässt man absetzen und erhält eine klare Flüssigkeitsschicht über dem Niederschlage, welcher vorsichtig noch so lange Pikrinsäure zugefügt wird, bis sie sich ohne einen grünen Schein leicht gelb färbt. Auf jedes Kubikcentimeter Kupferlösung müssen 10 cc Pikrinsäurelösung verbraucht worden sein, wenn letztere mit jedem Kubikcentimeter 1 mg Kupfer nachweisen soll.

*Kritische Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure;* von C. Meinecke <sup>5)</sup>.

I. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure durch Glühen des gelben Ammonium-Phosphormolybdänates. Neuere Versuche ergaben, dass das Glühproduct eine Zusammensetzung besitzt, welche dem Anhydrid der Phosphormolybdänsäure  $P_2O_5 + 24 MoO_3$  entspricht, und dass der gelbe Niederschlag unter leicht zu erfüllenden Bedingungen von gleichmässiger Zusammensetzung erhalten werden kann, so dass bei Benutzung des neuermittelten Umrechnungsfactors die nach obiger Weise erhaltenen Werthe von denen nach Wagner gewonnenen sich kaum mehr wesentlich unterscheiden.

II. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophos-

1) Arb. d. d. Kais. Ges.-Amt. XIII, Heft 1; Pharm. Ztg. 1896, 582; Apoth.-Ztg. 1896, No. 78.

2) Deutsche Med. Wochenschr. 1896, 145;

Apoth.-Ztg. 1896.

3) Chem.-Ztg. 1895, 1591.

4) Bull. de la Soc.

d. Pharm. de Bordeaux durch Supplém. Monit. Pharm. März 1896, 1081.

5) Chem.-Ztg. 1896, 108.

phat. Verf. bespricht diejenigen Verfahren der Phosphorsäurebestimmung, welchen eine Molybdänfällung vorausgeht, hauptsächlich das Maercker'sche und das Wagner'sche Verfahren und erwähnt die Beobachtungen Neubauer's über die Verflüchtigung von Phosphorsäure bei längerem Glühen, welche auf Zersetzung des vorhandenen Metaphosphates zurückzuführen ist. Aus diesem Verlust lässt sich auf die Menge des vorhandenen Metaphosphates schliessen und dadurch der Fehler beseitigen, welcher bei Berechnung der Phosphorsäure gewöhnlich gemacht wird. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

III. Untersuchungen über den Einfluss von Ammoniumchlorid auf die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänlösung aus eisenreichen Lösungen. Die Versuche des Verf. haben ergeben, dass selbst Ammoniumchloridmengen, welche weit über das erforderliche Maass der Salzsäure hinausgehen, keinen Einfluss auf die Ergebnisse ausüben, so dass man also die salzsaureren Lösungen nur mit Ammoniak im Ueberschuss zu fällen und den entstandenen Niederschlag in Salpetersäure zu lösen braucht, um die gewünschte salpetersäurere Lösung zu erhalten.

Nach der von Jay und Dupasquier angegebenen Methode zum *Nachweis von Borsäure* (s. Jahresber. 1895) wies Jay<sup>1)</sup> in den verschiedensten Pflanzen und pflanzlichen Producten Borsäure nach und bestimmte dieselbe. Er fand die Weine am reichsten an Borsäure und den Gehalt der Aschen von Früchten an Borsäure zwischen 1,5—6,4 g pro kg. Am wenigsten leicht absorbiren Gramineen die Borsäure, desgleichen einige Pilze und die Kresse (pro Kilogramm Asche nie mehr wie 0,5 g Borsäure). In der Milch und im Blute wurden keine Spuren der Säure gefunden, dagegen wurde aus Kuh- und Pferdeharn 0,0086 resp. 0,0075 g pro Liter isolirt. Aus seinen Untersuchungen schliesst Verfasser, dass die Borsäure über den grössten Theil, wenn nicht über die ganze Erde verbreitet ist, dass die Pflanzen überall Borsäure absorbiren und dass kleine Dosen in den Magen von Thieren eingeführter Borsäure nicht assimiliert, sondern mit dem Harn ausgeschieden werden.

Beim *Nachweise von Borsäure* finden nach Gorges<sup>2)</sup> sehr oft *borsäurehaltige Reagentien* Verwendung. Selbst durch Alkohol oder Baryt gereinigte Alkalien enthalten häufig noch Borsäure. Um diese nachzuweisen, führt man das Alkali in einer Platinschale in Chlorid über und dampft zur Trockne ein. Befeuchtet man den Rückstand mit Salzsäure, setzt einige Tropfen Curcumatinctur hinzu und trocknet ein, so verrathen sich schon Spuren von Borsäure durch das Auftreten einer kirschrothen Färbung. Zur Controle kann das Alkali in Sulfat verwandelt und die Flammenreaction mit Methylalkohol versucht werden. Verfasser bezweifelt die Ubiquität der Borsäure, besonders im Pflanzenreiche.

Zur *Bestimmung von Borsäure auf maassanalytischem Wege* haben König und Spitz<sup>3)</sup> zwei besondere Methoden ausgearbeitet, von denen sich die erste durch Einfachheit und Zuverlässigkeit ganz besonders auszeichnen soll. Dieselbe beruht darauf, dass freie Borsäure bei Gegenwart von überschüssigem Glycerin mit

1) Compt. rend. 1895, 896.

2) Journ. de Pharm. et de Chim.

1896, No. 7.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, No. 18.

Hülfe von Alkali unter Anwendung von Phenolphthalein genau titrimetrisch unter scharfem Farbumschlag bestimmt werden kann.

A. Schneider <sup>1)</sup> bespricht die bekannte Flüchtigkeit der Borsäure in alkoholischer Lösung und eine von ihm ausgearbeitete Methode der *Bestimmung*, die sich von der seit vielen Jahren bewährten Gooch'schen dadurch unterscheidet, dass er das alkoholische, die Borsäure enthaltende Destillat mit Sodalösung eindampft, trocknet, glüht, schmilzt und wägt. Bei Anwendung von 1 Mol. Borsäure auf 1—2 Mol. Natriumcarbonat kann man aus dem Gewichtsverlust des Trockenrückstandes beim Schmelzen die Borsäure berechnen. Ist jedoch die zu erwartende Borsäuremenge nicht bekannt, was meistens der Fall sein dürfte, so ist im Schmelzrückstand eine Kohlensäurebestimmung auszuführen (s. auch Fleisch und Fleischpräparate).

Zum *Nachweise der Borsäure und Borate in Conserven und anderen Lebensmitteln* eignet sich nach einem von E. Ludwig <sup>2)</sup> erstatteten Gutachten das von M. Kretschmar für Milch vorgeschlagene Verfahren:

Man dampft das Prüfungsobject auf ein kleines Volumen ab, setzt rauchende Salzsäure hinzu und verdampft dann zur Trockene, wobei die entweichenden Dämpfe mit der nicht leuchtenden Bunsenflamme geprüft werden (Grünfärbung), oder man fügt (nach modificirtem Verfahren) anstatt der Salzsäure der auf ein Viertel eingedampften Flüssigkeit (1,5 cc) 10 Tropfen rauchende Flusssäure und 3 Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und verfährt wie oben weiter.

Die *Salicylsäure* ermittelt E. Ludewig <sup>3)</sup> folgendermaassen:

Das nöthigenfalls mit Wasser verdünnte Prüfungsobject (50 cc) wird mit verdünnter Schwefelsäure (5 cc) versetzt und alsdann mit Aether-Petroläther (äa 25 cc) ausgeschüttelt. Die mittels Scheidetrichters erhaltene klare Aetherschicht wird verdampft, der Rückstand mit 2—3 cc Wasser aufgenommen und 2—3 Tropfen Eisenchloridlösung zugegeben; Salicylsäure verrieth sich durch Auftreten der bekannten violetten Färbung.

Den *Nachweis der Salicylsäure in Speisen, Getränken etc.* führt van Ledden-Hulsebosch <sup>4)</sup> in folgender Weise aus:

Feste Substanzen wurden in Wasser gelöst oder mit kochend heissem Wasser zu einem Brei angerührt; alkoholische Flüssigkeiten müssen vorerst vom Alkohol befreit sein. Von der präparirten Substanz giebt man 15 bis 20 cc in ein Extractionskölbchen und extrahirt in der bekannten Art circa eine halbe Stunde lang mit Aether. Der im Condensationsapparat befindliche eventuell salicylsäurehaltige Aether wird hierauf über eine sehr verdünnte wässrige Eisenchloridlösung ausgebreitet; nach dem Verdunsten des Aethers ist dann, wenn Salicylsäure gegenwärtig war, die violette Reactionsfarbe zu beobachten. Nach diesem Verfahren sollen beispielsweise in 100 cc Wein bis zu  $\frac{1}{100}$  mg Salicylsäure zu constatiren sein.

Zur *quantitativen Bestimmung der Salicylsäure* wird nach Franz Freyer <sup>4)</sup> die Salicylsäure durch Brom im Ueberschuss als Tribromphenolbrom  $C_6H_2Br_3OBr$  gefällt, durch Zusatz von Jodkaliumlösung eine dem überschüssigen Brom entsprechende

1) 68. Vers. Deutsch. Naturf. u. Aerzte 1896; Pharm. Ztg. 1896, 659.

2) Zeitschr. d. a. österr. Apoth.-Ver. 1896, No. 34.

3) Pharm. Weekbl. 1896, No. 35.

4) Chem.-Ztg. 1896, 820.

Menge Jod frei gemacht und dieses mit  $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitirt. Die Bromlösung enthält 1,7 g bromsaures Kalium und 6 g Bromkalium im Liter; ihr Wirkungswerth wird durch einen blinden Versuch ohne Salicylsäurezusatz ermittelt. Bei einem grossen Ueberschuss von Brom (das Doppelte der nothwendigen Menge) giebt das Verfahren sehr gute Ergebnisse; in 9 Versuchen wurden 99,5—100,95 %, im Mittel 100,07 % der angewandten Salicylsäure wiedergefunden. In Wein und Bier lässt sich die Salicylsäure nach diesem Verfahren nicht direct bestimmen, da in diesen Getränken noch andere Brom bindende Stoffe enthalten sind. Zum *Nachweis der Salicylsäure im Wein* empfiehlt Verf. die Destillation. Nachdem bei der Alkoholbestimmung  $\frac{2}{3}$  des Weines übergegangen sind, wechselt man die Vorlage und prüft das jetzt Ueberdestillirende mit Eisenchlorid auf Salicylsäure; noch bei Gegenwart von 0,002 g Salicylsäure in 100 cc Wein tritt die Reaction ein.

*Verhalten proteinhaltiger Stoffe gegenüber Aldehyden*; von E. Beckmann <sup>1)</sup>. Verf. besprach die Unlöslichmachung und Abtrennbarkeit der Gelatine durch Behandeln mit Formalin, sowie die Anwendung von Formalin bei der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln. Um ca. 1 g Gelatine in ihre unlösliche Form, in Formalingelatine überzuführen, trocknet man dieselbe mit 5 bis 6 Tropfen Formalin 1—1 $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad ein, wäscht 2—3 mal mit heissem Wasser aus und trocknet schliesslich bei 100° bis zum constanten Gewicht. Die Untersuchung von verschiedenen Peptonpräparaten des Handels ergab, dass nur wenige frei waren von gelatineartigen, durch Formalin fällbaren Substanzen. Fleischextracte des Handels ergaben bis zu 3 % in Formalingelatine überführbare Substanz. — Des Weiteren wird die *Bestimmung von Gelatine in Wurstwaaren* besprochen. Etwa 20 g der zu prüfenden Wurstwaaren werden in dem doppelten bis dreifachen Volum Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade (unter Einhaltung des Volums) erhitzt, um Albumin etc. abzuscheiden. Dann wird abfiltrirt und die Wurstmasse in der Hitze noch zweimal mit dem gleichen Volum Wasser gewaschen. Das Filtrat wird, falls es sauer reagirt, mit Calciumcarbonat neutralisirt und sodann obiger Formalinbehandlung unterworfen. — Wird entrahmter *Milch* in Form von Gelatinefett-emulsionen minderwerthiges Fett zugeführt und auf diese Weise der Fettgehalt wieder erhöht, so lässt sich auch diese Fälschung unter Zuziehung der Stallprobe in folgender Weise nachweisen: Man lässt die Milch an der Luft säuern. Dann fällt man unter Umrühren mit 96 %ig. Alkohol und dampft den Alkohol eben ab. Den Rückstand zieht man etwa 3 mal unter Erhitzen mit Wasser aus, filtrirt, neutralisirt und führt die bekannte Formalinbehandlung durch. — Auch der Nachweis von *Gelatine zu Fruchtgelees* kann durch die Formalinbehandlung geführt werden.

1) Forschungsber. üb. Leb. etc. 1896, 924.

G. Lange<sup>1)</sup> hat sein im Jahre 1889 (Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 3, 283) veröffentlichtes Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Cellulose, das auf die Beobachtung Hoppe-Seylers (Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 84) gegründet ist, dass Cellulose beim Schmelzen mit stärkstem Alkali bis zu 200° nicht merkbar angegriffen wird, nunmehr vereinfacht.

*Untersuchungen über verschiedene Bestimmungsmethoden der Cellulose; von H. Suringar und Tollens<sup>2)</sup>.*

*Unschädliche Theerfarbstoffe.* Nach einem Gutachten des österreichischen obersten Sanitätsrathes dürfen in Oesterreich folgende Theerfarben (als unschädlich) zur Färbung von Zuckerbackwaaren und Liqueuren verwendet werden:

Fuchsin, Säurefuchsin, Roccellin, Bordeaux, Ponceau, Eosin, Erythrosin, Phloxin; — Alizarinblau, Anilinblau, Wasserblau, Indulin; — Säuregelb R., Tropaeolin 000 (Orange I); — Methylviolett; — Malachitgrün, sowie durch Mischung obiger blauer und gelber Farbstoffe erhaltene grüne.

Diese Farbstoffe müssen beim Erzeuger jährlich auf Reinheit von dem chemischen Institut einer Hochschule untersucht werden (Stichproben), und dürfen von dem betreffenden Gewerbetreibenden nur in der Originalpackung der Fabriken bezogen werden. Auf den Packeten muss ausser der Marke ausdrücklich die „Verwendbarkeit zum Färben von Genussmitteln“ und der Tag der stattgefundenen Prüfung vermerkt sein.

*Grundsätze über die Verwendung von Farben bei der Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln nach den Beschlüssen des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker<sup>3)</sup>.*

*Gemüse. Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus (Schluss)<sup>4)</sup>.*

*Die gewöhnlichen essbaren Pilze (sog. Schwämme). Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus; zusammengestellt von A. Vogl<sup>5)</sup>.*

## B. Specieller Theil.

### Milch.

Nach Untersuchungen von G. Juson Leufvén<sup>6)</sup> nimmt die Grösse der *Fettkügelchen der Milch* vom Anfang der Lactationsperiode bis gegen Ende derselben ab; doch scheint das Verhältniss zwischen grossen und kleinen Kügelchen in der allerletzten, vor der Trockenlegung der Kühe gemolkenen gelben dickflüssigen Milch wieder etwas grösser zu werden. — Ein deutlicher Einfluss des Futters (verschiedener Oelkuchen) liess sich nicht nachweisen. — In der Abendmilch war die Zahl der grösseren Fettkugeln am grössten, in der Morgenmilch am kleinsten (bei dreimaliger täglicher Melkung).

*Die Frage, inwieweit das Futter der Milchkühe den Fettgehalt*

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 561.

2) ebenda 1896, 712 u.

742.

3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1896, 300.

4) ebenda 45.

5) ebenda 1.

6) Biederm. Centralbl. 1896, 608.

der *producirten Milch steigern kann*, hat Soxhlet<sup>1)</sup> nochmals einer eingehenden Prüfung auf experimentellem Wege unterworfen, aus der sich Folgendes ergibt:

1. Fütterung mit Heu und Kohlenhydraten ergibt im Gegensatz zur reinen Heufütterung fettarme Milch (Bestätigung der Versuchsergebnisse von Stohmann und Kühn). Grosse Stärkemengen (verzuckert) bewirken eine Fettverminderung um 0,7 %, ohne den Milchertrag merklich zu erhöhen. Es ergibt sich also, dass Stärke nicht in MilCHFett verwandelt wird (wohl aber in Körperfett).

2. Grössere Mengen Protein dem Heu beigemischt veranlassen zwar eine grössere Milchproduction, aber fettreicher als vordem erwies sich die Milch nicht, woraus folgert, dass die Neubildung der Milchdrüsen und ihr Zerfall in MilCHFett durch proteinreiches Futter sich nicht einseitig steigern lässt.

3 a. Fettzufuhr (neben Heu) in verdaulicher Form vermehrt den Fettgehalt der Milch; Oel oder Fett (Leinöl, Sesamöl, Talgpresslinge etc.) müssen als Emulsion dem Tränkwasser zugesetzt werden, weil sie andernfalls nicht zur Verdauung gelangen. Auf letzterem Umstand beruhen die Misserfolge von Stohmann, Kühn und Fleischer.

3 b. Das Fett eines fettreichen Futters geht nicht als solches in die Milch über, es veranlasst vielmehr, dass Körperfett (also Rindstalg) in die Milch abgeschoben wird, indem an dessen Stelle beim Verbrennungsprocess im Körper das Nahrungsfett zu treten scheint. Hierdurch wird auch der hohe Schmelzpunkt und geringe Gehalt an flüchtigen Fettsäuren solchen Butterfetten verständlich, welches in Folge fettreicher Nahrung in die Kuhmilch überging (und findet diese in chemischen Laboratorien bereits früher beobachtete Thatsache somit Bestätigung. Ref.)

In Zukunft wird man auf Grund des Vorerwähnten zum Zwecke der Milchviehhaltung mehr Gewicht auf den Fettgehalt der Kraftfuttermittel legen und ihm denselben Geldwerth, wie er für Protein gilt, beizumessen haben. Der eigenartige, zuweilen widerliche Geschmack, welchen Butterfett nach Verfütterung von verschiedenartigen ölreichen Kraftfuttermitteln annimmt, muss in anderen Bestandtheilen der Nahrung als in deren Fett gesucht werden.

Die bisher übliche Buttercontrole durch Feststellung der flüchtigen Fettsäuren wird bezüglich der Unterscheidung einer in Frage stehenden von einer mit Margarine vermischten Butter darnach hinfällig werden, wenn man sich nicht entschliesst, eine Butter mit niedrigem Gehalt an flüchtigen Fettsäuren als minderwertige Waare zu betrachten.

Bezüglich des *Einflusses des Futters auf die Menge und die Zusammensetzung der Milch* hat auch H. Weiske<sup>2)</sup> durch Versuche, ähnlich wie dies durch Soxhlet geschah, festgestellt, dass die Fettbeigabe zum Futter in Form von Oel oder Stearinsäure den Gehalt der Milch an Trockensubstanz und Fett sehr erheblich steigert, womit sich auch der Schmelzpunkt des betr. Butterfettes wesentlich erhöht.

Untersuchungen über den *Einfluss der Arbeit auf Menge und Zusammensetzung der Milch*; von O. Stille<sup>3)</sup>.

Ueber den *Einfluss der Arbeit bezw. der Bewegung der Kühe auf ihren Milchertrag*<sup>4)</sup>. Vergleichende Besprechung der letzten auf diesem Gebiete erschienenen Arbeiten von Stille, Dornic und Henkel.

Versuche über den *Einfluss der Fütterung von Schlempe auf die Milch-*

1) Durch Sächs. landw. Zeitschr. 1896, No. 49.  
1896, 884.

3) Milchztg. 1896, 84.

2) Molkerei-Ztg.

4) Ebenda No. 87.



*absonderung und auf die Beschaffenheit der Milch* von Weigmann<sup>1)</sup> ergaben, dass ein wesentlicher Einfluss auf den Fettgehalt der Milch nicht bemerkbar war, dass eine sehr geringe Verringerung der Milchmenge dann eintrat, wenn die Schlempe als Ersatz von Weizenkleie benutzt wurde, während andererseits die Zufütterung der Schlempe eine Erhöhung der Milchmenge nicht zur Folge hatte.

Versuche über den *Einfluss der Fütterung von Melassentorf auf Milchmenge und Milchfettgehalt bei Milchkühen* von Weigmann<sup>2)</sup> ergaben keine wesentliche Aenderung.

Ueber den *Einfluss verschiedener Pflanzen im Futter auf die Farbe und das Verhalten der Milch*; von Eisbein<sup>3)</sup>. Vorzeitiges Gerinnen der Milch bewirken die Ackerdistel, der Sauerklee, der schwarze Pfeffer und der Gartenampfer. Umgekehrt wird das Gerinnen der Milch verhindert durch den Genuss von Blättern des Meerrettigs, des Fetikrautes und der Sanicula. Röthliche Färbung erzeugen Labkraut, Krapp, Seggen, Simsen und die verschiedenen Schachtelhalme; auch der Hahnenfuss, die Wolfsmilch und junge Sprossen von Laub- und Nadelbölzern. Gelbliche Färbung entsteht beim Verfüttern von Möhren. Bläuliche Farbe bewirken: Ochsenzunge, Wasserliesch, Ackerwachtelweizen, Binkelkraut, Vogelknöterich, Klappertopf und Buchweizen. — Einen eigenthümlich scharfen Geschmack bewirkt der Genuss von Bärenlauch, Wermut, Raps, Rüben, Wasser- und Kohlrüben, Wolfsmilch, Gnadenkraut, Nieswurz und Kamille. Auch die einseitige Fütterung mit Futtermais erzeugt zuweilen einen unangenehmen Beigeschmack, dem man entgegenzutreten kann, wenn man mit dem Mais eine kleine Menge von Erbsen oder Wicken mit aussäht. Im Winter bewirken zu grosse Gaben von Rapskuchen oft einen unerwünschten Beigeschmack.

Die *Wirkung des grünen Kartoffelkrautes auf den Organismus der Kühe und auf die Milch*; von Hess<sup>4)</sup>. Während das spec. Gew. und der Fettgehalt keine Veränderung erleiden, zeigte die betr. Milch in der Gährprobe flockige, „zieperige“ Ausscheidungen des Käsestoffes und starke Blähungen. Die Käse blähten auf der Presse und waren schlecht im Geschmack, was noch einige Zeit nach Einstellung der Kartoffelfütterung andauerte.

Ueber den *Einfluss der Fütterung roher Kartoffeln in thierphysiologischer und milchwirtschaftlicher Hinsicht*; von Wüthrich<sup>5)</sup>. Die rohen Kartoffeln üben sowohl auf die Menge als auch auf die chemische Beschaffenheit der Milch, von einem eigenthümlichen Geruch abgesehen, einen günstigen Einfluss aus. Unzulässig dagegen ist diese Fütterung, sofern die Milch zur Emmmenthaler-Käse-Fabrikation Verwendung finden soll, da die Käse einen unangenehmen bitteren Beigeschmack annehmen, der mit der Zeitdauer der Fütterung und im Verhältniss zum verabreichten Quantum zunimmt.

*Einfluss der Traubentrester-Fütterung auf die Haltbarkeit der Milch*<sup>6)</sup>. Die Versuchs-Station in St. Michele hat festgestellt, dass die Beifütterung selbst von grösseren Mengen von gesunden Traubentrestern auf die Haltbarkeit der Milch keinen ungünstigen Einfluss ausübt, dass dagegen verdorbene Traubentrester sehr ungünstig wirken, indem die erhaltene Milch schon nach 12 bis 16 Stunden zu säuern und nach 24 Stunden zu gerinnen beginnt.

Gay<sup>7)</sup> fand, dass durch die *Verfütterung von Rosskastanien an Milchkühe* sowohl das gesundheitliche Befinden der Thiere als auch die Milchabsonderung quantitativ und qualitativ günstig beeinflusst wird.

Ueber den *Einfluss der Fütterung auf den Bakteriengehalt des Kuhthoes*; von E. Wüthrich und E. v. Freudenreich<sup>8)</sup>.

Nach Untersuchungen über den *Einfluss der Arbeit der Kühe auf die Qualität und Zusammensetzung der Milch* von P. Dornic<sup>9)</sup> würde das Ar-

1) Jahresbericht 1894/95 der milchwirtschaftl. Versuchsstat. Kiel.

2) ebenda.

3) Molkerei-Ztg. 1896, 31.

4) ebenda 591.

5) ebenda 777.

6) Weinbau 1896, 169.

7) Molkerei-Ztg.

1896, 820.

8) Centralbl. f. Bakt. II, 1. 25. 873.

9) Michstg.

1896, 331.

beiten der Kühe nicht gerade einen grossen Einfluss auf die Zusammensetzung und selbst auf die Menge der Milch, aber immerhin eine schädliche Einwirkung auf ihre Qualität und besonders auf ihre Haltbarkeit ausüben.

Ueber die *Ursache der Gerinnung der Milch bei Gewittern*; von H. Gerstmann<sup>1)</sup>. Jeder Blitzschlag soll Inductionsströme in der in einem Gefässe enthaltenen Milch hervorrufen, welche die im Wasser löslichen Bestandtheile der Milch zersetzen. Die plötzlich dabei entstandenen Säuren sollen ein Gerinnen der Milch hervorrufen. Zur Unterstützung der Annahme wird die Schnelligkeit, mit der die Milch oft gerinnt, angeführt.

Aus diesbezüglichen Versuchen schliesst P. Dornic<sup>2)</sup>, dass der *natürliche Säuregehalt der Milch* in Beziehung steht zum Casein, und dass der Gehalt an überschüssiger Phosphorsäure die Widerstandsfähigkeit des Caseins hinsichtlich der Gerinnung beeinflusst. Je geringer der Gehalt an überschüssiger Phosphorsäure, desto eher und bei einem niedrigeren Säuregrad erfolgt die Gerinnung.

Ueber die *spontanen Veränderungen der Milch und über diejenigen, welche beim Kochen eintreten*; von A. Béchamp<sup>3)</sup>. Der Verf. widerspricht der allgemeinen Annahme, dass die Milch aus Lactose, Casein, anorganischen Salzen und einer Emulsion aus Wasser und Butterfett zusammengesetzt sei, denn bei dieser Zusammensetzung müsste die Milch bei Ausschluss von Keimen jedenfalls unveränderlich sein. Nach Verf.'s Untersuchungen enthält die Milch nicht Casein, sondern Alkalicaseinate, lösliche Lactalbuminate und Galactozymase, von anorganischen Salzen nur Chlornatrium und Chlorkalium. Die Phosphate sind darin in einer besonderen organischen Form enthalten, „organische Phosphate“, oder sie sind mit den Caseinaten und Lactalbuminaten verbunden, und alle diese Bestandtheile sind vollkommen gelöst in dem flüssigen Theile der Milch. Ausser Milchzucker sind in der Milch Extractivstoffe vorhanden, welche auf alkalische Kupferlösungen reducierend wirken; ferner sind zu berücksichtigen: Acetate, Alkohol und Harnstoff. Alle diese Körper bilden mit den Albuminoidsubstanzen eine so vollkommene Lösung, dass man eine ganze Menge Alkohol hinzufügen kann, ohne dass eine Abscheidung erfolgt. Béchamp ist es auch gelungen, die Milchkügelchen zu isoliren und trocken zu erhalten, um zu beweisen, dass sie fettartige Bläschen vorstellen, welche neben Butter ein lösliches Albumin und die eigenthümlichen Mikrozyme enthalten. Die Haut dieser Kügelchen ist nicht von Casein gebildet, sondern von einer epidermisartigen Substanz. Die anatomischen Elemente der Milch sind daher: Die Milchkügelchen, fettartige Bläschen, und die Milch-Mikrozyme. Nach diesen Beobachtungen lässt sich nach Béchamp beweisen, dass Frauenmilch und Eselmilch nicht als Caseinmilch anzusehen sind; es erklärt sich daraus, dass die

1) Chem. Ztg. 1896, Rep. 20.

2) Milchztg. 1896. 818.

3) Bull. Soc. Chim. 1896. 3. Ser. 15—16. 96.

Galactozymase der Frauenmilch verschieden ist von derjenigen der Kuhmilch. Die Untersuchungen über das Verhalten der Albuminoide der Milch beim Coaguliren ohne Säuerung zeigte, dass die Veränderung der Milch durch Wärme eine gleichzeitige Veränderung der Milchkügelchen, der Mikrozyme, der Galactozymase des Lactalbumins bedeutet und eine Reaction dieser Substanzen auf die Caseinate zur Folge hat, derart, dass man das Casein dann nicht mehr isoliren kann. Mit anderen Worten: die Milch wird in allen ihren Theilen verändert: die Milchkügelchen werden zerstört, und man findet nach einer gewissen Zeit Theilchen von ihren Umhüllungen in der Butter.

*Der Einfluss der Beschaffenheit der Milch auf den Grad der Entzöndung:* von Lebedinsky<sup>1)</sup>.

*Gehen Bleipräparate in die Milch über?* Nach Versuchen, welche Baum und Seeliger<sup>2)</sup> anstellten, kann die Milch von Kühen, die längere Zeit Bleiacetat erhielten, von Menschen und Thieren und höchst wahrscheinlich auch von menschlichen Säuglingen ohne Gefahr genossen werden. Die erzeugte Milch enthielt bis 0,0025 % Blei.

Versuche von Baum und Seeliger<sup>3)</sup> über die Ausscheidung von Kupfer mit der Milch ergaben, dass das per os eingelegte Kupfer in der Regel nicht in die Milch übergeht, dass höchstens ausnahmsweise, d. h. vorübergehend das Kupfer in der Milch auftritt, dann aber in Mengen, die sich unter 0,0003 g (für 400 g Milch gedacht) bewegen, also nur in Spuren, die quantitativ nicht mehr festgestellt werden können, und dass eine länger andauernde Verabreichung von mässigen Mengen Kupfer höchstens im geringen Maasse einen schädlichen Einfluss ausüben kann.

Aus dem chemischen Untersuchungsamt der Stadt Breslau, mitgetheilt von B. Fischer, ist zu entnehmen, dass 408 Vollmilchproben zur Untersuchung gelangten, deren Untersuchungsergebnisse den Schluss zulassen, dass der normale Fettgehalt der in der Breslauer Gegend producirten Milch gegen 3 % beträgt. Wenn nun früher als Grenzzahl für den Fettgehalt der Milch der Werth von 2,8 % angenommen wurde, so ist diese Forderung keineswegs zu streng, vielmehr sogar verhältnissmässig milde.

Aus dem Jahresbericht des Lebensmittel-Untersuchungsamtes zu M.-Gladbach, mitgetheilt von G. Neuhöffer, ist zu entnehmen, dass durch Polizeiverordnung für die in den einzelnen Städten in den Handel kommende Milch der Mindestfett- und Trockensubstanzgehalt auf 2,70, bzw. 10,90 % festgesetzt wurde. Die häufig nach dieser Richtung hin vorgenommenen Untersuchungen ergaben, dass diese Anforderungen nicht zu scharf und den dortigen Verhältnissen angepasst erscheinen.

Zum Verkehr mit Milch hat die Polizeibehörde in Hamburg unterm 24. November 1896 Folgendes bekannt gemacht:

Wer Milch in der Beschaffenheit, wie sie von den Kühen gewonnen

1) Berl. Molk. Ztg. 1896. 814.  
Thierheilk. 1896, 4. u. 5.

2) Arch. f. wissensch. u. prakt.  
3) ebenda 1896, II, 3.

wird, beziehen will, hat bei dem Milchhändler „Vollmilch“ (nicht schlechthin „Frische Milch“, da hierunter auch abgerahmte Milch, also Halb- und Magermilch verstanden werden kann) zu bestellen und darauf zu achten, dass die Behälter, in denen die Milch geliefert wird, die Bezeichnung „Vollmilch“ tragen (Gesetz, betr. den Verkehr mit Kuhmilch vom 18. April 1894, §§ 1 und 7)<sup>1)</sup>.

*Milchuntersuchungen des milchwirtschaftlichen Institutes in Hameln im Jahre 1895*; von P. Vieth<sup>2)</sup>). Aus den Einzelzusammenstellungen über die Monatsdurchschnitte der einzelnen Lieferanten ergibt sich, dass der niedrigste beobachtete Fettgehalt 2,30 %, der höchste 5,05 % war, und dass der durchschnittliche Fettgehalt für das ganze Jahr in der Milch der einzelnen Genossen von 2,99 bis 3,89 % schwankte. Die täglichen Untersuchungen der Milch eines Viehstapels hatten das interessante Ergebniss, dass Schwankungen im Fettgehalt von 0,3 % von heute auf morgen, wenn auch nicht Regel, doch sehr häufig sind: Schwankungen von 0,4 und 0,5 % wiederholen sich mehrfach. In den von den Centrifugen der Anstalt entnommenen Magermilchproben wurden im Durchschnitt folgende Fettprocente gefunden: bei der dänischen Centrifuge 0,26, beim Alfa-Separator 0,09, bei der Balance-Centrifuge 0,16 %. Der Fettgehalt der gemischten Magermilch schwankte von 0,10 bis 0,30 und betrug im Durchschnitt 0,17 %. In den untersuchten Buttermilchproben schwankte der Fettgehalt von 0,10 bis 0,50, in 49 davon von 0,55 bis 1,10 %.

Ueber die sanitätspolizeilichen Anforderungen an den Milchverkehr; von Deneke<sup>3)</sup>.

Ueber die Entwicklung des Molkereiwesens in der Rheinprovinz<sup>4)</sup>.

Ueber die gegenwärtigen Verhältnisse der Milchcontrole in den wichtigsten Städten Deutschlands; von H. Schrott-Fiechtl<sup>5)</sup>.

Ueber Schwankungen im Fettgehalt der Milch; von P. Petersen<sup>6)</sup>. Die Untersuchungsergebnisse von 28 Milchproben bestätigten in auffällender Weise die oft gemachte Beobachtung, dass die Abendmilch einen höheren Fettgehalt besitzt als die Morgenmilch. Es fanden sich Unterschiede bis über 1 %. Besonders in die Augen fällt ferner der im Durchschnitt auch absolut äusserst niedrige Fettgehalt der Morgenmilch.

*Milchuntersuchungen im Allgäu*; von Fr. J. Herz<sup>7)</sup>. Die an der milchwirtschaftlichen Untersuchungsanstalt Memmingen vom Jahre 1892—95 einschl. untersuchten Stallprobenmilchen lieferten hinsichtlich ihres Gehaltes folgende Ergebnisse: Rechnet man die ermittelten Werthe aus 438 auf je 100 Proben um, so ergibt sich: Der Fettgehalt der Milch sank unter 3,5 % 25,6 mal; der Fettgehalt der Trockenmasse sank unter 27,6 % (oder das specifische Gewicht der Trockenmasse war höher als 1,335) 16,5 mal; die fettfreie Trockenmasse sank unter 8,6 % 12 mal. Das specifische Gewicht der contrahirten Milch lag fast stets höher als 1,0800, und zwar in den vier Jahren auf 1000 Stallproben umgerechnet, im ganzen Gebiet nur 47 mal zwischen 1,0290—1,0800 und 11 mal zwischen 1,0280—1,0290.

Eine prämiirte Allgäuer Herdbuch-Kuh<sup>8)</sup> lieferte in 813 Tagen 4679,8 kg Milch mit einem Durchschnittsgehalt von 3,68 % Fett und 8,92 % fettfreier Trockenmasse.

1) Milchztg. 1896. XXV. 838.

2) Jahresber. 1895 d. milchwirtsch.

Institute Hameln.

3) Molkereiztg. 1896. 787.

4) Berl. Molk.-Ztg.

1896. 98.

5) Milchztg. 1896. 38 u. f.

6) ebenda 5.

7) Mittheil. d. Milchwirtsch. Vereins Allgäu VII. Heft 2.

8) ebenda 1896. 270.

Die *Leistungsfähigkeit des ostfriesischen Milchschafoes*; von Ramm<sup>1)</sup>. Im Vergleich mit der Ziege steht der Milchertrag des Schafoes zurück, sowohl betreffs der Menge als der Gesamt-Fettproduction; dagegen ist er qualitativ viel besser. Schafmilch: spec. Gew. = 1,03986, 6,22 % Fett und 17,564 % Trockensubstanz; Ziegenmilch: spec. Gew. = 1,03203, 4,06 % Fett und 11,184 % Trockensubstanz.

*Untersuchung der Milch von 97 ostfriesischen Kühen aus sieben verschiedenen Herden Ostfrieslands auf Menge und Fettgehalt während der Dauer einer Lactation*; von N. Wychgram. Die gruppenweise vorgenommenen Untersuchungen Wychgram's bestätigten wieder die bekannte Thatsache, dass der grösseren Milchmenge auch der höhere Fettgehalt entspricht und dass ein wesentlicher Unterschied in dem procentischen Fettgehalt der Milch je nach der Höhe der Milcherträge nicht nachgewiesen werden kann. Der Durchschnittsfettgehalt der Milch von der bezeichneten Rasse beträgt etwas über 8 %.

*Mittheilungen aus der Versuchestation und Lehranstalt für Molkerweissen zu Kleinhof-Tapiau über den Alfa-Kolibri-Handseparator*; von Hittcher<sup>2)</sup>.

*Entwicklung und Betrieb der Milchwirthschaft in den überseeischen Ländern*. I. Die Milchwirthschaft in den Vereinigten Staaten von Amerika (H. W.); II. Die Milchwirthschaft Australiens (K); III. Einiges über die Milchwirthschaft von New-York und Chicago; von J. Siedel<sup>3)</sup>.

*Ueber den Betrieb der Milchwirthschaft in der Provinz Ontario (Canada)*; von J. Siedel<sup>4)</sup>.

*Zusammensetzung der Milch indischer Rinder*; von Ed. D'Abzac<sup>5)</sup>. Nach den angegebenen Analysen ist die Milch dieser Thiere viel concentrirter als die europäische Kuhmilch.

*Das Molkerweissen der Vereinigten Staaten von Nordamerika*. Vom landwirthschaftlichen Sachverständigen bei der Kaiserl. Gesandtschaft in Washington<sup>6)</sup>.

*Die Entwicklung der Milchwirthschaft in Australien*; von O. Kalt<sup>7)</sup>.

*Neuere Beobachtungen und Erfahrungen auf dem Gebiete der Milchgewinnung und Milchverwerthung*; Vortrag von du Roi<sup>8)</sup>.

Von M. Kühn<sup>9)</sup> angestellte Versuche über die *Conservirung der Milch für analytische Zwecke* zeigten, dass dem Kaliumbichromat gleichwerthig und daher empfehlenswerth sind Formalin und Kupfersulfat-Ammoniak. Formalin wird 0,5 ‰, keinesfalls über 1 ‰ der kühl aufzubewahrenden Milch zugesetzt und erhält diese wenigstens 1 Monat unverändert. Für die Bestimmung des Fettgehaltes bei derartig conservirten Proben soll das Soxhlet'sche Verfahren umgangen werden. Kupfersulfat-Ammoniak (kryst.) wird ebenfalls 0,5 bis 1 ‰ der frischen Milch zugesetzt und wirkt bei kühler Aufbewahrung auf 1 Monat. Für die Fettbestimmung vermeidet man das Soxhlet'sche und Thörner'sche Verfahren. In den Fällen, in welchen die Milchprobe etwa nur für die Dauer einiger Tage haltbar gemacht werden soll, ist das Kupfersalz dem Formalin aus dem Grunde vorzuziehen, weil die Beimischung des Conservierungsmittels an der durch das Kupfersalz bewirkten grünlichen Färbung der Milch sofort erkennbar ist.

1) Milchztg. 1896. 7.

2) ebenda 16 u. 17.

3) ebenda 295.

4) Berlin. Molkereiztg. 1896. 7.

5) Milchztg. 1896, 5; aus L'industrie laitière.

6) Berlin. Molkereiztg. 1896. 561.

7) ebenda 563.

8) Molkereiztg. 1896. 25.

9) ebenda 817.

*Kaliumchromat als Conservierungsmittel für Milch;* von J. Froidévaux <sup>1)</sup>.

Die mit *Kaliumbichromat conservirte Milch* lässt sich zur *Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht mehr benutzen*. Um diesem Uebelstande zu begegnen, wendet R. Eichhoff <sup>2)</sup> statt der festen Substanz eine Kaliumbichromatlösung vom mittleren specifischen Gewicht der Milch 1,032 an und zwar für 100 cc Milch 1 cc. Diese Lösung erhält man durch Auflösen von 40 bis 45 g krystallisirtem Kaliumbichromat in 4 Liter Wasser. Aus einer Reihe von Versuchen, bei denen auch Lösungen mit niederem und höherem specifischem Gewicht verwendet wurden, zeigt der Verf., dass sowohl bei Bestimmung des specifischen Gewichtes als auch des Fettgehaltes von einer Correctur abgesehen werden kann, und dass es auch nicht nöthig ist, die Kaliumbichromatlösung genau abzumessen. 1 cc entspricht ungefähr 20 Tropfen. Es genügt vollständig, auf je 100 cc der zu untersuchenden Milch 15—20 Tropfen der Kaliumbichromatlösung anzuwenden.

Ueber die *Untersuchung der Milch;* von F. Seiler <sup>3)</sup>.

*Erkennung von aufgekochter Milch;* von Vieth <sup>4)</sup>. Versuche ergaben, dass das durch Ausfällen mit verdünnter Säure gewonnene Serum von ungekochter Milch beim Aufkochen stets Ausscheidungen von coagulirtem Eiweiss zeigt, während das Serum von gekochter Milch, wenigstens von Mischmilch im Allgemeinen beim Aufkochen sich nicht oder doch nur wenig trübt.

Zur *Unterscheidung gekochter und ungekochter Milch* machte M. Rubener <sup>5)</sup> ein einfaches, nach seinen Erfahrungen sicheres Verfahren bekannt. Dasselbe gründet sich darauf, dass die Kuhmilch neben dem Casein auch Lactalbumin enthält. Beide Stoffe lassen sich bekanntlich getrennt nachweisen. Wird die Milch nur kurze Zeit auf 100° erhitzt, wie dies beim einfachen Abkochen geschieht, so gerinnt nur das Albumin, nicht das Casein. Das bequemste Verfahren zur Abscheidung des letzteren ist das Aus-salzen der Milch mit Kochsalz. Man trägt unter Schütteln in die zu prüfende Milch so lange Kochsalz ein, bis reichlich davon ungelöst bleibt, erwärmt dann auf 30—40° und filtrirt. Das Filtrat enthält ausser den Salzen und Extraktivstoffen das Albumin der Milch. Die Ausscheidung desselben beim Kochen beweist, dass man es mit ungekochter Milch zu thun hat oder dass wenigstens ein Theil der Milch ungekocht war, da sich im anderen Falle im Filtrate kein Lactalbumin mehr finden würde.

Die *Unterscheidung roher von gekochter Milch mittels der Arnold'schen Guajakincturreaction*, wodurch rohe Milch wahrscheinlich in Folge ihres Sauerstoffgehaltes blau gefärbt wird, ist nach Controlversuchen von Ostertag <sup>6)</sup> bei richtiger Ausführung,

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896. IV. 455.

2) Milchztg.

1896. 82. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1896, 135.

4) Jahresber. 1895 d. milchwirthsch. Instit. Hameln.

5) Hyg. Rundsch. 1895. 1021.

6) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milch-

hyg. 1896. 6.

nämlich bei Guajaktincturzusatz von 10 % zur rohen Milch eine sichere. Rohe Milch bläut sich im Verlaufe von 20—30 Secunden, während gekochte Milch auch nach Stunden nicht eine Spur von Blaufärbung erkennen lässt. Bei Mischmilch mit 50 % roher Milch erfolgt die Blaufärbung nach 1—2, mit  $33\frac{1}{3}$  % roher Milch nach 6—10, mit 25 % roher Milch nach 11—15, und mit 15 % roher Milch nach 32—50 Minuten.

Ein von M. Winter<sup>1)</sup> angegebenes Verfahren zur *Erkennung von Milchfälschungen durch Ermittlung des Gefrierpunktes der Milch* stimmt im Wesentlichen mit Beckmann's kryoskopischer Methode (s. Jahresber. 1895) überein. Mit Hülfe der empfindlichen Rault'schen Thermometer bestätigte Winter die Thatsache, dass reine Milch eine grosse Beständigkeit des Gefrierpunktes zeigt, und zwar nicht nur Kuhmilch verschiedenen Ursprungs, sondern auch andere Milch, wie Kuh-, Esel-, Ziegen-, Frauenmilch. Während das specifische Gewicht zwischen 1,022 und 1,037 schwankte, lag der Gefrierpunkt fast unveränderlich zwischen  $-0,55$  bis  $-0,57^{\circ}$ , während Beckmann für normale Milch Gefrierpunktsschwankungen von  $-0,54$  bis  $-0,586^{\circ}$  festgestellt hat. Andererseits hat Winter gefunden: 1) dass die freiwillige Zersetzung der Milch schnell ihren normalen Gefrierpunkt herabdrückt: dieses abnorme Sinken beginnt etwa 24 Stunden nach dem Melken; 2) dass der Zusatz von Wasser den Gefrierpunkt auf eine sehr deutliche Weise hebt. Er fand, dass der Gefrierpunkt, der in normaler Milch  $-0,55^{\circ}$  beträgt, bei Zusatz von 10 % Wasser auf  $-0,50^{\circ}$ , von 20 % auf  $-0,45^{\circ}$  und von 50 % auf  $-0,35^{\circ}$  steigt.

Die *Gefrierpunktbestimmung der Milch* hat H. Hamburger als Mittel zur Entdeckung und *quantitativen Bestimmung von Wasserzusatz* angewendet. 4 verschiedene Milchproben zeigten als mittlere Gefrierpunktserniedrigung  $0,561$ , als höchste  $0,574$  und als niedrigste  $0,556^{\circ}$ , woraus sich ergeben würde, dass bereits ein Wasserzusatz von 3 % mit Sicherheit entdeckt werden könnte.

Die *Beziehungen des specifischen Gewichtes zu den festen Bestandtheilen der Milch*; von S. M. Babcock<sup>2)</sup>.

Zur *Trennung des Caseïns von den löslichen Eiweissstoffen der Milch, dem Globulin und Lactalbumin*; von A. Schlossmann<sup>3)</sup>.

Zur *Bestimmung des Caseïngehaltes der Milch* hat Denaeher<sup>4)</sup> die Fällung von 10 cc Milch durch 100 cc Alkohol (95 %ig.) und die Ermittlung des Stickstoffgehaltes in dem erhaltenen Niederschlage nach der Kjeldahl'schen Methode empfohlen. Die Vortheile dieser Methode sollen darin bestehen, dass das Caseïn vollständig gefällt wird, dass die Filtration leicht und schnell bewerkstelligt werden kann, und dass man nach gehörigem Aus-

1) Berl. Molkereiztg. 1896. 6.

2) Milchztg. 1896. 254.

3) Zeitschr. f. phys. Chem. 1896, 197. Ausführl. Referat in Apoth.-Ztg. 1896, 884.

4) Journ. de Pharm. d'Anvers 1896, 4.

waschen mit Alkohol und Aether den Niederschlag mit dem Filter der Zersetzung unterwerfen kann, wodurch jeder Verlust vermieden wird.

*Die Bestimmung des Milchzuckergehaltes der Milch, sowie des specifischen Gewichtes des Milchserums, ein Beitrag zur Milch-analyse; von Ed. von Raumer und Ed. Spaeth<sup>1)</sup>. Zur Herstellung des Milchserums wurde nach Durchprüfung der bisher empfohlenen Methoden folgendes Verfahren als das einfachste und sicherste befunden:*

In ein Becherglas mit Glasstab von etwa 60 g Gewicht werden etwa 200 bis 250 cc Milch gegeben und das Gesamtgewicht auf einer Waage, welche noch 0,005 g mit Sicherheit zu wägen gestattet, festgestellt. Nach Zugabe von etwa 2 cc 20 %ig. Essigsäure wird das Becherglas im Wasserbade etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten füllt man auf der Waage zum ursprünglichen Gewicht mit Wasser auf, das man aus einer Pipette zutropfen lässt. Man rührt gut durch und giesst auf ein Faltenfilter. In den meisten Fällen laufen die ersten cc trüb durch's Filter und müssen daher nochmals zurückgegossen werden. Sollte das Serum auch dann nicht klar ablaufen, so kann eine abgewogene Menge des Filtrates auf's Neue erhitzt und unter Zusatz von etwas aufgeschlämtem Thonerdehydrat wieder mit Wasser zum ursprünglichen Gewichte ergänzt werden. Das so erhaltene Serum ist unter allen Umständen völlig klar. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes geschah in allen Fällen durch directe Wägung in einem 50 cc haltenden Pyknometer, da nur so Zahlen erhalten werden, die absolut sicher bis in die vierte Decimale sind. — Für die *Milchzuckerbestimmung in Milch direct* versetzt man 25 cc derselben in einem 500 cc-Kolben mit etwa 400 cc Wasser, giebt 10 cc der Fehlingschen Kupferlösung (ohne Seignettesalz) zu und 8,0 bis 4,2 cc Normal-Kalilauge, füllt zu 500 cc mit Wasser auf, schüttelt gut durch und giesst durch ein Faltenfilter. Die Flüssigkeit darf nicht alkalisch reagieren, wohl aber etwas Kupfervitriol enthalten. Bei Verwendung des Serums verfährt man mit demselben ebenso, wie mit der Milch direct. Zu der Zuckerbestimmung nach Soxhlet-Allihn werden 100 cc dieser Lösung verwendet.

Die aus den ausgeführten Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse berechtigen zur Aufstellung folgender Sätze:

Das specifische Gewicht eines normalen Milchserums schwankt zwischen 1,0260 und 1,0330. Der Gehalt an Milchzucker bewegt sich zwischen 4,25 und 5,20 % für Milch direct. Wird die Zuckerbestimmung in dem abgesehenen Milchserum vorgenommen, so ist der Gehalt um 0,1 bis 0,2 % höher als in der dazu gehörigen Milch. Gelangt eine geronnene Milch zur Untersuchung, so kann ein eventueller Wasserzusatz nur durch Vergleichung mit den Untersuchungsergebnissen der entsprechenden Stallprobe festgestellt werden, indem in beiden Proben das specifische Gewicht, sowie der Zucker-gehalt des Serums bestimmt wird. Es ist auch bei geronnener Milch auf diese Weise die Bestimmung der Höhe des Wasserzusatzes leicht möglich. In jedem Falle muss bei der Untersuchung einer im geronnenen Zustande eingelaufenen Milchprobe festgestellt werden, wie lange die Probe bereits unterwegs war. Nach länger als 24stündigem Stehen kann der Wasserzusatz in einer geronnenen Milch mit Sicherheit nicht mehr erkannt werden. Die Bestimmung des Milchzuckers auf polarimetrischem Wege ist unzulässig, da die gewonnenen Werthe mit den auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Zahlen in vielen Fällen nicht übereinstimmen, indem ein dextrinartiger Körper die durch Polarisation gewonnenen Zahlen beeinflusst.

---

1) Ztschr. angew. Chem. 1896, 46 u. 70.



Zur *Bestimmung des Milchzuckers in der Milch und in Milchproducten* empfiehlt B. A. van Ketel<sup>1)</sup> folgendes Verfahren:

In ein Kölbchen mit Glasstöpsel von 100 cc Inhalt bringt man 50 cc Milch, setzt alsdann 4 cc flüssige Karbolsäure zu, schüttelt gut durch und versetzt weiter mit 10 cc einer 10 %igen wässrigen Bleizuckerlösung. Nach tüchtigem Schütteln filtrirt man und wäscht das Filter so lange mit destillirtem Wasser nach, bis man 100 cc Filtrat erhalten hat. Die Flüssigkeit filtrirt schnell, ist völlig klar und enthält sämmtlichen Milchzucker, welcher in den angewendeten 50 cc Milch enthalten war, dessen Gehalt nun mit dem Saccharimeter bestimmt werden kann. Will man den Zuckergehalt mittels Fehling'scher Lösung ermitteln, so muss man vorher das Blei entfernen, was durch Zusatz von einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron leicht geschieht. Die Reduction des Cuprohydrats zu dem schön rothen Cuprooxyd wird jedoch durch die Anwesenheit des Phenols gehindert.

Die Vortheile dieser Methode sind in Folgendem zusammenzufassen: Man braucht zur Ausführung einer Milchzuckerbestimmung nur wenig Zeit. Man arbeitet bei gewöhnlicher Temperatur, kann eine grosse Menge Milch anwenden, wodurch die Versuchsfehler bedeutend heruntergedrückt werden und man kann, wenn nöthig, die Ausführung der Bestimmung aufschieben, da das Eintreten von Fäulniss durch die Anwesenheit von Phenol ausgeschlossen ist.

Ueber ein *einfaches Verfahren zur Bestimmung der Acidität der Milch* hat A. Devarda<sup>2)</sup> berichtet.

Danach wird ein entsprechend graduirtes 100 cc-Kölbchen bis zu einer ganz unten angebrachten Marke mit der zu prüfenden Milch angefüllt und bis zu einer zweiten darüber befindlichen Marke die Indikatorflüssigkeit (4 %ige alkoholische Phenolphthaleinlösung) zugesetzt. Ist nun genau auf diese mit 0 bezeichnete Marke eingestellt, so fügt man so lange unter der üblichen Vorsicht die titrirte  $\frac{1}{10}$ -Normallauge zu, bis nach wiederholtem Mischen des Kölbcheninhaltes eine dauernd bleibende Rosafarbe auftritt. An dem Halse des Kölbchens befindet sich eine Skale; man liest nun an derselben jenen Theilstrich ab, bis zu welchem die Flüssigkeit reicht, und hat damit den directen Säuregrad der Milch gefunden. Die Skale reicht zwar nur bis zum Säuregrad 6, dies genügt jedoch, da bei höherer Acidität die Milch schon beim Kochen gerinnt, und eine solche nicht im Handel vorkommen dürfte. Handelt es sich jedoch trotzdem um höhere Säuregrade, so benützt man doppelt oder mehrfach stark titrirte Lauge und multiplicirt die abgelesenen Säuregrade mit dem entsprechenden Faktor.

Zur *Bestimmung des specifischen Gewichts in geronnener Milch* verfährt M. Kühn<sup>3)</sup> in folgender Weise:

Zuerst wird das Bruttogewicht der eingesandten Milchprobe auf einer genauen technischen Waage bestimmt und dann ca.  $\frac{1}{100}$  bzw.  $\frac{1}{10}$  des Volumens (schätzungsweise bestimmt) 22—24, bzw. auch 10 %iges Ammoniak hinzugefügt, gut durchgeschüttelt und etwa 1 Stunde stehen gelassen. Während dieser Pause ist es rathsam, der Flasche von Zeit zu Zeit einige leichte Stösse zu geben. Das hinzugefügte Ammoniak muss gewogen werden. Da aber Ammoniak auch bei Aufbewahrung in gut eingeschlossenen Flaschen eine Zunahme des specifischen Gewichtes erfährt, so ist es unbedingt er-

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1896, 151. 2) Oesterr. Molkereizeitung 1896, 145; Pharm. Ztg. 1896, 819 u. 881 (Abbildg.).

3) Chem. Ztg. 1896, 706.

forderlich, jedesmal bzw. an jedem Untersuchungstage diesen Werth zu ermitteln. Die entleerte Milchflasche wird gereinigt und gewogen und in einem Theil der verflüssigten und auf 15° gebrachten Milch das spec. Gewicht bestimmt. Dieses geschieht mit der Westphal'schen Waage; jedoch empfiehlt Verf. einen möglichst grossen Senkkörper zu verwenden, welcher etwa 15–20 g Wasser verdrängt, da sich dann ein mehr oder weniger tiefes Eintauchen des dünnen Platindrahts fast gar nicht oder nur unwesentlich bemerkbar macht. Der Glaszylinder, welcher die Milch aufnimmt, wird zweckmässig mit einem Füllstrich versehen und bei der Wägung mit einer durchlochten Glasplatte, durch welche der Platindraht geführt wird, bedeckt. Das spec. Gewicht der Milch berechnet sich dann nach folgender Formel:

$$\frac{\text{Gewicht (Milch + NH}_3\text{)}}{\text{Spec. Gewicht (Milch + NH}_3\text{) 15}^\circ} - \frac{\text{Gewicht (NH}_3\text{)}}{\text{Spec. Gewicht (NH}_3\text{) 15}^\circ} = \text{Volumen (Milch) 15}^\circ;$$

$$\text{Spec. Gewicht der Milch} = \frac{\text{Gewicht der Milch}}{\text{Volumen der Milch.}}$$

Nach zahlreichen Versuchen fand Verf., dass bei Verwendung von 10 %igem Ammoniak die Abweichungen etwas grösseren Schwankungen unterworfen sind, als bei Anwendung von hochprocentigem Ammoniak. Bei letzterem waren die Ergebnisse gleichmässiger, durchschnittlich wurde das spec. Gewicht der Milch um 0,5 % zu hoch gefunden. Verf. verwendet daher nur noch 22–25 %ig. NH<sub>3</sub> und bringt von dem gefundenen spec. Gewicht 0,5 % in Abzug. Als Nachtheile, welche sich hierbei bemerkbar machen, wären die um eine Kleinigkeit dickflüssiger werdende Beschaffenheit der Milch — bedingt durch die geringere, hierdurch zugefügte Wassermenge — und die beim weniger exacten Arbeiten leicht vorkommenden Ammoniakverluste zu erwähnen. — Die mit Ammoniak behandelte Milch kann auch zur *Bestimmung des Fettgehalts nach der aräometrischen Methode von Soxhlet* benutzt werden, wobei die gewöhnliche Arbeitsweise — 200 cc mit NH<sub>3</sub> versetzte Milch + 10 cc KOH + 60 cc wasserhaltiger Aether — zur Anwendung kommen kann. Die Ergebnisse sind nach den Untersuchungen des Verf. als befriedigend zu bezeichnen.

Zum sicheren *Nachweise von Natriumbicarbonat in der Milch* bestimmt L. Padé<sup>1)</sup> die Alkalität des in Wasser löslichen Theiles der aus 10 cc Milch hergestellten Asche. Bei der Asche von reiner Milch genügt schon ein Tropfen einer 1/10-Normalsäure, um saure Reaction hervorzurufen, während der in Wasser lösliche Theil der Milch asche bei Gegenwart von Natriumbicarbonat eine grössere Menge Säure zur Neutralisation erfordern wird. Durch Ermittlung der Alkalität der löslichen Asche lässt sich indess die zugesetzte Menge Natriumbicarbonat nicht bestimmen, da durch das in der Milch vorhandene Calciumphosphat beim Versaschen eine theilweise Umsetzung in Natriumphosphat und Calciumcarbonat eingetreten ist. Bestimmt man aber neben der Alkalität der wasserlöslichen Asche auch noch deren Phosphorsäuregehalt,

1) Annal. Chim. anal. appliq. 1896, 328.

so kann die dem gebildeten Phosphat äquivalente Menge Natriumbicarbonat, somit das gesammte Natriumbicarbonat ermittelt werden. Es entsprechen 284 g Natriumphosphat 336 g Natriumbicarbonat.

Ueber den *Nachweis von Soda in Milch*; von P. Salomin<sup>1)</sup>. Setzt man zu normaler Milch ein gleiches Volumen Alkohol von 95 % (ungefähr je 10 cc), so tritt nach der Vermischung fast augenblicklich grobflockige Gerinnung ein. Bei Zusatz von Soda (oder Borax) zur Milch bleibt diese Gerinnung aus. Nach Tscherbakoff wird bei einem Zusatz von nur 0,02 % Soda zur Milch die Gerinnung 5 Minuten verzögert, nach Salomin's Versuchen war ein Zusatz von 0,06 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erforderlich, die Gerinnung für 5 Minuten zu verhindern, und auch dann tritt sie nur in kleinen Flöckchen in die Erscheinung, während Milch ohne Sodazusatz in längstens einer halben Minute grobflockig geronnen ist. Das Verhalten einer Milch, deren Sodagehalt weniger als 0,06 % beträgt, ist belanglos, weil in allen Fällen, wo es sich um den Nachweis eines stattgehabten Sodazusatzes handelt, grössere Mengen in Betracht kommen werden.

Versuche über ein zweckmässiges *Verfahren der Erzielung einer Durchschnittsprobe von Milch für Fettbestimmungen* hat H. Weigmann<sup>2)</sup> angestellt und folgendes Verfahren angegeben:

Die betreffenden Milchproben werden am Productionsort selbst in die Refractometerröhrchen abgemessen. Die Probenahme geschieht in der Weise, dass dreimal im Monat aus der Tagesmilch der vom Hofe eines Genossen gelieferten Milch — oder aus dem Tagesgemelke einer Kuh — je eine Probe von 10 cc genommen und sogleich in das Versandt- oder Untersuchungs-gläschen gegeben wird. In diesem sammeln sich dann 30 cc Milch an, welche direct für die Untersuchung verwendet werden. Die Wollny'sche Methode, welche für gewöhnlich 25 cc Milch verwendet, wird dann nur entsprechend abgeändert, indem statt 5 cc Aether, deren 6 für die Lösung des Fettes genommen werden. —

Während der Aufbewahrung der Milchproben im Versandt-gläschen ohne Conservierungsmittel werden die Milchproben begreiflicherweise nicht nur sauer, sondern machen auch sonst alle möglichen Gährungen durch. Verf. fand, dass diese in der Milch während ihrer Aufbewahrung vor sich gehenden Zersetzungen keinerlei Einfluss auf die Ergebnisse der Fettbestimmung der Milch haben.

Zur *Bestimmung des Fettes in der Milch* hat A. Libreich<sup>3)</sup> folgendes Verfahren angegeben:

In einem Mischcylinder, der etwa 200 cc fasst, werden 10 cc Milch mit nicht zu wenig ausgeglühtem Quarzsand, einigen Messerspitzen voll, und 100 cc Aether dreimal je 5 Minuten lang tüchtig durchgeschüttelt. Nach kurzem Stehen ist die Aetherschicht geklärt. Die Hälfte des angewandten Aethers wird mit Hilfe eines Messkölbchens abgegossen und in einem gewogenen Soxhletkölbchen verdampft. Hierauf wird bei 100° getrocknet und gewogen. Die Bestimmung ist einfach und genau.

2) Berl. Molkereiztg. 1896, 444.  
wirthsch. Versuchsstat. Kiel.

2) Jahresber. 1894—1895 d. milch-  
3) Chem. Ztg. 1896, 21.

Kurzwig<sup>1)</sup> hat diese Fettbestimmungsmethode mit der bewährten von Schmidt-Bondzynski verglichen und gefunden, dass die erstere zu niedrige Werthe giebt und deshalb unbrauchbar ist.

Ein Vortrag von Homeyer<sup>2)</sup> über eine *praktische polizeichemische Milchcontrolle* behandelte die Abscheidung des Fettes aus der Milch nach erfolgtem Ausschütteln mit angesäuertem Aether in besonders construirten und geachteten Glaszylindern, *Acidbutyrometrie nach Gerber*. Nach Ablesen der Höhe der Aetherfettlösung kann auf Grund besonderer Tabelle in kürzester Zeit der Fettgehalt auch von ungeübten Personen ermittelt werden.

Das Urtheil von B. Fischer<sup>3)</sup> über die *Gerber'sche Milchfettbestimmungsmethode* lautet dahin, dass die Gerber'sche Methode etwas höhere Resultate liefert als die nach Soxhlet und die Gewichtsanalyse. Gegenüber Soxhlet ergiebt sich im Mittel eine Differenz von + 0,07 %, gegenüber der Gewichtsanalyse eine solche von + 0,04 % Fett. Erwägt man nun, dass die Bestimmungen nach Gerber unter sich vorzüglich übereinstimmen, ferner dass die Differenzen sich sehr wohl erklären lassen durch Ablesefehler bei der geringen Menge Milch, welche in Arbeit genommen wird, so haben wir in der Gerber'schen Methode eine solche vor uns, welche alles leistet, was man von einer nicht auf der Gewichtsanalyse basirten überhaupt verlangen kann, und es würde sich nur fragen, ob die Methode nicht dadurch an Genauigkeit gewinnen würde, wenn man die in Arbeit zu nehmende Milchmenge auf das zwei- oder dreifache erhöhte.

H. Fresenius<sup>4)</sup> hat gelegentlich umfangreicherer Untersuchungen das Verfahren der *Milchfettbestimmung nach Gerber und nach Babcock* mit dem gewichtsanalytischen Verfahren verglichen. Beide Methoden zeigen untereinander sowie mit der gewichtsanalytischen eine für die Praxis vollkommen befriedigende Uebereinstimmung und sind für die Bewältigung grosser Analysenreihen sehr geeignet. Fresenius rath trotzdem dringend, die beiden Verfahren durch das gewichtsanalytische zeitweise zu controlliren. Werenskiöld theilte mit, dass das *Acidbutyrometer nach de Laval* bei Vollmilch sehr gute Resultate liefert und für die Erledigung grosser Analysenreihen sehr geeignet ist, dagegen nicht für (centrifugirte) Magermilch und Rahm.

Ueber den *wahrscheinlichen Fehler der Schnellmethoden nach Babcock, Gerber und Thörner im Vergleich zur gewichtsanalytischen Milchfettbestimmung (Sandmethode)*; von H. Schrott-Fiechtl<sup>5)</sup>. Der Verf. erweitert seine früheren Betrachtungen über die Zuverlässigkeit obiger Methoden und entwickelt auf mathematischer Grundlage eine Fehlertheorie im Anschluss an ein grosses unter einheitlichen Gesichtspuncten gewonnenes Analysenmaterial. Danach sind die Fehlermöglichkeiten bei der Gewichtsanalyse viel

1) Ber. d. pharm. Ges. 1896, 291.      2) Apoth. Ztg. 1896, 648.

3) Jahresber. d. chem. Unters.-Amtes der Stadt Breslau 1894/95.

4) Chem. Ztg. 1896, No. 81.

5) Milchztg. 1896, 12, 13 u. 14.

zahlreicher als bei den Schnellmethoden, deren Mängel sich hauptsächlich der Unvollkommenheit der Ablesevorrichtungen zuschreiben. Unter den letzteren Methoden berechnet sich der geringste Fehler für Gerber, dann folgt Thörner und an dritter Stelle Babcock.

Während eine kürzere Berührungsdauer zwischen Schwefelsäure und Amylalkohol die Genauigkeit der Ergebnisse der *Gerber'schen Milchfettbestimmungsmethoden* nicht weiter beeinflusst, zeigt sich bei länger andauernder, mehrtägiger Berührung in Folge von Verunreinigungen eine Dunkelfärbung und Trübung der Fettschicht. In solchen Fällen werden die Bestimmungen zu hoch. Zur Vermeidung dieses Fehlers füllt man nach H. Höft<sup>1)</sup> in die Röhrchen zuerst die Säure, dann die Milch und lässt darauf den Amylalkohol ebenfalls an der Wandung hinunterfliessen. Das spätere Mischen wirkt nicht so nachtheilig, weil dann die Säure durch die Milch verdünnt wird.

*Zwei Abmassvorrichtungen zur Gerber'schen Acidbutyrometrie* von Saggau (D. R.-G.-M. 58 653), eine automatisch abmessende Pipette und Bürette auf stabilem Hochgestell, sind durch C. Richter, Institut f. Glaspräzisionsarbeiten, Berlin NW. 21, Thurmstrasse No. 4, zu beziehen<sup>2)</sup>.

Ein *Apparat zum volumetrischen Bestimmen von Fett in Milch etc.* von A. W. Stockes<sup>3)</sup> (Engl. Pat. No. 12 184) unterscheidet sich nur durch unwesentliche Abänderungen von dem Gerber'schen Acidbutyrometer.

*Butyrometer mit cylindrischem, eine oder mehrere innere Nuten tragenden Verschlussansatz.* Gebr.-M. 62558 für N. Gerber, Zürich.

*Butyrometer mit sich nach innen erweiterndem Schlussansatz.* Gebr.-M. 62541 für C. v. Ossowski, Berlin.

*Bestimmungsapparat der Trockensubstanz der Milch.* Schweiz. Pat. No. 11 484 für E. Ackermann, Genf.

*Zwei übereinander verschiebbare Scheiben mit drei Scalen zur Bestimmung der Trockensubstanz der Milch aus dem specifischen Gewicht und dem Fettgehalt.* Gebr.-M. 62679 für Auer u. Co., Zürich.

*Instrument zur Bestimmung des Fettgehaltes von Milch und Milchproducten aus an beiden Enden trichterartig erweiterter, durch Kautschukpfropfen verschliessbarer Glasröhre mit Scala in der Mitte.* Gebr.-M. 63 184 für C. v. Ossowski, Berlin W.

*Milchprüfer aus einem kugel- oder birnenförmigen, durch einen Stöpsel luftdicht abschliessbaren Gefäss mit einlegbarem Senkgewicht.* D. Gebr.-M. Kl. 42) No. 50875 für Fr. Schusterbauer, Frankfurt a. M. und J. Bredel, Höchst a. M.

*Rasch ausführbares Verfahren zur Bestimmung der Fettstoffe in der Milch ohne Zuhilfenahme von Centrifuge und Wärme.* Belg. Pat. No. 118 039 für V. Durant (Louvain).

*Anweisung für den Gebrauch des Babcock'schen Milchprüfungsapparates,* von H. Hayward und W. E. Widennel<sup>4)</sup>.

*Analysen der Frauenmilch;* von Söldner<sup>5)</sup>. Die neuen Untersuchungen des Verf. haben ergeben, dass die Frauenmilch erheblich weniger Eiweiss bzw. Stickstoff enthält, als man früher angenommen hat. Frühmilch, etwa Mitte der zweiten Woche nach der Geburt, enthält im Mittel in 100 g: Eiweissstoffe nach Munk

1) Molkereiztg. 1896, 37. 2) Ebenda 27. 3) Chem. Ztg. 1896, 975.

4) Landw. Versuchsst. am State College v. Pennsylv. Bullet. 33.

5) Ztschr. Biolog. 1896, 33. 43; Chem. Ztg. 1896. Rep. 158.

berechnet 1,52, Fett 3,28, Zucker 6,50, Asche 0,27, Citronensäure 0,05, unbekannte Extractstoffe 0,78, gesammte Trockensubstanz 12,40. Die individuellen Schwankungen sind bei Eiweiss und Zucker sehr mässig; etwas grösser sind sie beim Fett, gross sind sie bei der Asche, deren absolute Menge freilich sehr klein ist. Der Stickstoffgehalt der Milch scheint mit der Dauer der Lactation allmählich abzunehmen. Es hat sich ferner ergeben, dass für Früh- und Mittelmilch die Eiweissbestimmung nach der Restmethode unmöglich ist, weil die Menge unbekannter Extractivsubstanzen um diese Zeit sehr gross ist. In der eigentlichen Kuhmilch sind solche Substanzen nicht oder nur sehr spärlich vorhanden; im Colostrum allerdings fanden sich im Mittel 0,78 %. Leider ist es nicht gelungen, diese Stoffe zu isoliren. Von den im Blut befindlichen stickstoffhaltigen Abfallstoffen gehen kleine Mengen auch in die Milch über; in der Kuhmilch ist Harnstoff, Hypoxanthin, Kreatinin, Sulfocycansäure, Lecithin nachgewiesen worden. Letzteres, in Aether löslich, ist in dem Fett bei den Zahlen des Verf.'s enthalten, kommt also für die Berechnung der unbekannten Extractivstoffe nicht in Betracht. Da im Blut, wie im Urin bei weitem der meiste Stickstoff der Abfallstoffe im Harnstoff enthalten ist, so wird dies in der Milch auch so sein. Beide Stoffe gehen in das Filtrat des Gerbsäureniederschlags ein, und so gehört ein Theil des Extractiv-Stickstoffs jedenfalls diesen Stoffen an.

*Polarimetrische Bestimmung der Lactose in Frauenmilch;* von P. Thibaut<sup>1)</sup>. Durch eine essigsäure Lösung von Pikrinsäure kann die Milch zum Gerinnen gebracht und eine klare Flüssigkeit erhalten werden, welche zu polarimetrischen Messungen im 200 mm-Rohre geeignet ist. Um die in 1 L. Frauenmilch enthaltene Menge Lactose zu erfahren, muss man die Anzahl der Saccharimetergrade mit 3,38 g multipliciren.

*Zur polarimetrischen Bestimmung der Lactose in der Frauenmilch;* von G. Denigès<sup>2)</sup>.

C. Petersen<sup>3)</sup> wendet sich gegen die immer mehr Platz greifende „*wissenschaftliche Reclame*“ für die Kunst-Kindermilch.

*Künstliche Muttermilch.* Stuten- und Eselinnenmilch kommen in ihrer procentischen Zusammensetzung, als auch in dem Verhalten des Käsestoffs, der Frauenmilch näher als Kuhmilch; eine praktische, ausgedehntere Bedeutung steht aber für diese Ersatzmittel, bezw. die daraus hergestellten Präparate, wegen der grossen Gewinnungskosten dieser Milchsorten nicht in Aussicht, und deswegen wird man immer wieder auf Kuhmilch zurückgreifen müssen. Die aus dieser hergestellten zahlreichen Frauenmilch-Surrogate werden von P. Vieth<sup>4)</sup> kurz in kritischer Weise besprochen.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 16. T. Sér. 5; Chem. Ztg. 1896, Rep. No. 18. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, IV, 65.

3) Milchtzg. 1896, 762.

4) Ebenda 82.

Um aus Kuhmilch eine der Muttermilch gleichkommende Mischung zu erhalten, verfährt Marchand <sup>1)</sup> folgendermaassen:

Ein graduirtes Glasgefäss von 2 Liter Inhalt wird mit der für einen Tag nöthigen Menge frischer Milch versehen, je nach dem Alter des Kindes, z. B. am 3. Tage 480 g, 4. bis 8. Tag 600 g, 2. und 3. Monat 720 g, 4. Monat 800 g, 5. Monat 900 g, 6. bis 8. Monat 1020 g, 9. und 10. Monat 1140 g, 11. und 12. Monat 1200 g. Das Gefäss wird mit Gummikappe versehen 4 Stunden kühl gestellt. Nach dieser Zeit haben sich zwei Schichten gebildet; ohne das Gefäss zu schütteln, lässt man durch den Hahn am Boden des Gefässes  $\frac{1}{2}$  der unteren Schicht abfliessen, setzt dann eine entsprechende Menge Wasser zu, die im Liter 35 g Milchzucker und 1 g Kochsalz enthält. Nun wird die Mischung gut durchgeschüttelt, auf Flaschen gefüllt und in bekannter Weise sterilisirt.

*Milchpulver, der Frauenmilch entsprechend*, soll aus 2 g saurem Caseinkalium, 5,4 g Milchzucker, 0,125 g secundärem Natriumphosphat, 0,045 g primärem Kaliumphosphat, 0,013 g Chlorcalcium, 0,075 g Chlorkalium, 0,02 g Magnesiumcitrat und 0,0018 g Ferricitrat hergestellt werden; ein solches, der Kuhmilch entsprechend, in derselben Reihenfolge aus 8 g, 4,5 g, 0,375 g, 0,135 g, 0,04 g, 0,8 g und 0,1 g ohne Ferricitrat. In 100 cc Wasser gelöst, sollen beide Pulver ungesalzene Butter zu emulgiren vermögen <sup>2)</sup>.

Ausgehend von den Frauenmilch-Analysen Lehmann's schlägt W. Hesse <sup>3)</sup> folgenden Ersatz der Muttermilch vor: 67 g flüssiges (= 9,5 g trockenes) Eiweiss und 67 g eisenhaltigen Milchzucker verreibt man zu Brei, dieser wird getrocknet, zu Pulver verrieben und diese Menge Pulver als Zusatz zu 2  $\frac{1}{2}$  Liter verdünntem Rahm von 3% Fettgehalt (1 Liter Rahm von 7,5 % Fettgehalt +  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser) in Bereitschaft gehalten. Den verdünnten Rahm sterilisirt man in Flaschen mit Patentverschluss von 300 cc Inhalt ( $\frac{1}{4}$  Std. Dampfstrom). Jeder Flasche wird der achte Theil des Pulvers (9,6 g) in sechs abgetheilten, in Wachspapier verpackten Pulvern von je 1,6 g beigegeben.

Ueber das natürliche Rahmgemenge (älteste Fettmilch) und neue Unternehmungen zu seiner Herstellung im Grossen, sowie über einige verwandte Präparate; von Biedert <sup>4)</sup>. Zum Zwecke der Herstellung der „Gemenge“ gewinnt man durch entsprechende Regulirung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Centrifuge und des Zuflusses der Milch, auch der Temperatur der letzteren, einen Rahm von ca. 12,5 % Fettgehalt und überzeugt sich sehr schnell (z. B. mittels Gerber's Acidbutyrometers) von dem richtigen Fettgehalte. Die beiden regelmässig herzustellenden Mischungen, von denen erstere beim Beginn der Ernährung, letztere nach dem dritten Monat zu verwenden wäre, müssen folgende Zusammensetzung haben: I. 210 cc Rahm, 200 cc abgerahmte Milch, 590 cc Wasser, 30 g Milchzucker mit 14,3 g = 1,4 % Casein, 26,8 g = 2,6 % Fett und 50 g = 5 % Zucker. II. 220 cc Rahm, 300 cc abgerahmte Milch, 480 cc Wasser, 24 g Milchzucker mit 1,8 % Casein, 2,8 % Fett und 5 % Zucker.

Eine von S. Rupp <sup>5)</sup> angestellte Untersuchung der Gärtner-schen Fettmilch (zur Bereitung derselben wird der Kuhmilch, welche

1) Corresp.-Bl. f. Schweizer Aerzte 1896, 752. 2) Pharm. Post 1895, No. 46. 3) Berlin. klin. Wochenschr. 1896, XXXIII, 665. 4) D. Med. Wochenschr. 1896, 96. 5) Forschungs-Ber. 1896, S. 130.

je nach ihrem Fettgehalt mit Wasser verdünnt worden ist, etwa die Hälfte des Caseins, Milchzuckers und die Salze mittels Centrifuge entzogen; der ausgeschleuderten Milch werden 30—35 g Milchzucker zugesetzt, worauf sterilisirt wird) ergab ein spec. Gew. von 1,016—1,024; der Gehalt an Trockensubstanz schwankte zwischen 9,60—11,40, Fett 2,80—3,90, Casein 1,20—1,68, Milchzucker 4,50—6,00 und Mineralstoffe 0,310—0,410.

*Ernährungsversuch an einem Säugling mit Gärtner'scher Fettmilch; von A. Stift<sup>1)</sup>.*

Ein ähnliches Verfahren, wie zur Herstellung seiner Fettmilch wendet Gärtner auch an, um eine *Diabetesmilch* für Zuckerkrankte zu erhalten. Kuhmilch wird mit Wasser versetzt, zweimal centrifugirt und kein Zucker zugesetzt. Dann wird der abgeschleuderte Rahm hinzugefügt und durch diese zweimalige Verdünnung und den nachherigen Rahmzusatz wird eine fettreiche, aber zuckerarme Milch erzielt. Nach den Angaben von Niederstadt<sup>2)</sup> ergaben häufige Untersuchungen solcher Milch einen Durchschnitt von 5% Fett und 1% Milchzucker.

Ein *Beitrag zur Milchsterilisirung; von Migula<sup>3)</sup>.* Sehr widerstandsfähige Sporen, wie diejenigen der Milzbrandbacillen, welche oft ein zweistündiges Kochen überdauern, werden leichter zum Absterben gebracht, wenn die Milch sauer wird. Dasselbe kann erzielt werden durch Hinzufügen von etwas Säure (Salzsäure, Phosphorsäure, Milchsäure, Citronensäure) zu ganz frischer Milch in einem Verhältniss, dass noch keine Gerinnung eintritt. In der Praxis ist die Milch mit derart widerstandsfähigen Sporen aber durch Kochen so gut wie unsterilisirbar, da eine so langdauernde Erhitzung Geschmack und Aussehen wesentlich verändert. Hingegen wachsen Sporen in der Milch oft schon in wenigen Stunden zu Stäbchen aus, die in diesem Zustand nun leichter zu vernichten sind.

In einer ausführlichen Arbeit weist Backhaus<sup>4)</sup> die gegen die *Milchsterilisation* erhobenen Einwände zurück und beleuchtet deren hygienischen Werth in kurzen Sätzen; sodann beschreibt er eine von ihm ersonnene Flaschenconstruction, die in mancher Hinsicht die bisher angewendeten Flaschenverschlüsse übertrifft und sich bisher in der Praxis befriedigend bewährt hat. — Der Verf. beschreibt dann auch einen von ihm angegebenen *Sterilisationsapparat* (D. R.-G.-M. 55747), der mit bequemer Handhabung, gleichmässiger, genau controlirbarer Erhitzung, Dauerhaftigkeit und angemessenen Kaufpreis verbindet. Der Apparat wird hergestellt und geliefert von der Firma A. Lambrecht, Göttingen.

Als *Kindermilch* empfiehlt Backhaus<sup>5)</sup> zur Zeit drei, in ihrer Zusammensetzung ganz verschiedene Sorten:

Sorte III ist Vollmilch, die durch Centrifugiren von fremden Beimengungen befreit ist, auf gleichmässigen Stoffgehalt regulirt wird, in Portionflaschen sterilisirt und für ältere Kinder bestimmt ist; Sorte II ist die altbewährte Mischung von Milch, Wasser, Rahm und Milchzucker und deshalb in der chemischen Zusammensetzung dasselbe, wie die in neuerer Zeit in den Verkehr gebrachten Fettmilchsorten. Diesem Präparat haftet der Mangel an, dass das Verhältniss der löslichen Eiweissstoffe zu den gequollenen nicht

1) Forschungs-Ber. 1896, 444. 2) Ebenda 1896, 390.

3) Deutsche thierärztl. Wochenschr. 1896, 119. 4) Milchztg. 1896, 19.

5) Milchztg. 1896, 31 u. 33. Referat in Apoth.-Ztg. 1896.



geändert ist, d. h. es ist noch immer zu viel Casein und zu wenig Albumin vorhanden, und die klinischen Beobachtungen zeigen deshalb auch die Unbrauchbarkeit derartiger Fettmilchsorten für jüngere und magenschwache Säuglinge. Sorte I, von dem Verf. hergestellt, kommt in der Zusammensetzung, insbesondere den Eiweissstoffen, der Frauenmilch vollkommen gleich.

Die *mittlere Zusammensetzung der Frauenmilch* dürfte unter Berücksichtigung älterer und neuerer Untersuchungen wie folgt anzunehmen sein: Wasser 88,25, Eiweissstoffe 1,75, Fett 3,50, Milchzucker 6,25 und Salze 0,25 %. Nach den vom Verf. angestellten Erwägungen erscheint es das Richtigste, nur etwa 0,5 % Casein und den Rest des Eiweisses, nämlich 1,25 % als Albumin oder albuminartige oder peptonartige Eiweissstoffe in der aus der Kuhmilch herzustellenden Säuglingsnahrung anzustreben.

Die Herstellung der Säuglingsnahrung gestaltet sich so, dass die Vollmilch durch Centrifugiren in Rahm und Magermilch zerlegt wird. Zu letzterer wird bei 40° die nöthige Menge eines Gemisches aus Lab, Trypsin und Alkali gegeben. Die Wirkung dieses Zusatzes ist so, dass das Alkali dem Trypsin eine günstige Einwirkung vorbereitet, das Trypsin sofort mit der Lösung und Peptonisirung des Caseins beginnt, so dass in 30 Minuten 1,25 % lösliches Eiweiss vorhanden sind, alsdann aber das nicht gelöste Casein durch das Lab zum Gerinnen gebracht wird. Nach 30 Minuten, wenn die Gerinnung eingetreten ist, wird durch Erhitzen auf 80° die Enzymwirkung vernichtet, das ausgeschiedene Casein durch Absieben oder Centrifugiren entfernt, sodann durch Rahmzusatz von entsprechender Concentration 3,5 % Fett und  $\frac{1}{2}$  % Casein zugefügt und durch 1 % Milchzuckerzusatz der Milchzuckergehalt der Frauenmilch gegeben. Hierauf hat Füllen in Portionsflaschen und Sterilisiren zu erfolgen<sup>1)</sup>.

Ueber die *Methoden zur Erlangung künstlicher Frauenmilch*; von Niederstadt<sup>2)</sup>.

Nach einem von Willon<sup>3)</sup> angegebenen *Milchconservirungsverfahren* wird die frisch gemolkene Milch mit Sauerstoff nach Art der Bereitung kohlensaurer Getränke gesättigt, und zwar unter einem Drucke von 5–6 Atmosphären, und einige Stunden stehen gelassen. Hierauf wird die Milch unter Reduktion des Druckes auf 2 Atmosphären in die Versandgefässe übergefüllt. Der Sauerstoffgehalt soll das Gerinnen und die Fermentation verhindern und die schädlichen Keime tödten.

*Milchconservirungs-Mittel* nach Töllner<sup>4)</sup>. 5 Theile Ammoniumborat und 20 Theile Zucker werden mit 30 Theilen Wasser zum Sirup verkocht, dann mit 20 Theilen Borsäure, 2,5 Theilen Borax und 7,5 Theilen Milchzucker vermischt, die teigförmige Masse getrocknet und gepulvert. Das Product soll als Ersatz für das bekannte Asepsin (Borsäure) dienen; es ist fast ohne allen Geschmack, nicht hygroskopisch, 0,5 g sollen genügend sein, 1 Liter Milch 24–30 Stunden länger als gewöhnlich frisch zu erhalten.

Die *relative Wirksamkeit verschiedener Milchconservirungsmittel* hat R. T. Thomson<sup>5)</sup> geprüft und gefunden, dass die conservirende Wirkung von Formaldehyd auf Milch viermal so gross ist, wie diejenige von Borax, Borsäure und Salicylsäure. Die conservirende Wirkung der Benzoëssäure ist eine noch geringere wie die drei zuletzt genannten Substanzen. Verf. ist Gegner aller Conservirungsmittel, da sie die Verdauung beeinträchtigen.

1) Milchztg. 1896, 33. 2) Forschungsber. 1896, 389. 3) durch Pharm. Ztg. 1896, 254. 4) Milchztg. 1896. 5) Analyst 1896, 65.

Sartori<sup>1)</sup> beklagt die zunehmende Verbreitung des Gebrauchs von *Milchconservierungsmitteln*, namentlich von Borsäure; er verwirft alle derartigen Mittel als gesundheitsschädlich.

*Milchpulver als Conserve.* A. Rosam-Pilsen verdampft Milch-sahne, indem er diese durch einen Zerstäubungsapparat auf 50° warme Platten bringt. 150 g entsprechen 1 Liter Milch. Das Product enthielt nach L. Baudis<sup>2)</sup> in Procenten: Wasser 8,77, Asche 3,53, Fett 22,10, Eiweissstoffe 23,10, Lactose 26,26, zugemischte Saccharose 20,45.

Ueber *amylumhaltige Milchconserven*; von L. Fürst<sup>3)</sup>.

Zur *Bestimmung der Borsäure in der Milch* bringt R. T. Thomson<sup>4)</sup> folgendes Verfahren in Vorschlag:

100 cc Milch werden mit 1–2 g Natriumhydrat eingedampft, verkohlt, die Kohle mit 20 cc Wasser und einigen Tropfen Salzsäure ausgezogen und das Ganze in ein 100 cc-Kölbchen gespült. Man fügt 0,5 g Chlorcalcium, einige Tropfen Phenolphthaleinlösung, sodann Natronlauge bis zur Rosafärbung und schliesslich 25 cc Kalkwasser hinzu. Man füllt auf 100 cc auf, schüttelt um und filtrirt den alle Phosphorsäure als Calciumphosphat enthaltenden Niederschlag ab. Zu 50 cc Filtrat giebt man Normal-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung, fügt dann Methylorange zu, weiter Normal-Schwefelsäure bis zur Rothfärbung und schliesslich  $\frac{1}{5}$ -Normal-Natronlauge bis zur Gelbfärbung. Man kocht die Mischung auf, kühlt sie dann ab, giebt Phenolphthalein und soviel Glycerin hinzu, dass die Flüssigkeit mindestens 30 % davon enthält und titrirt mit  $\frac{1}{5}$ -Normal-Natronlauge bis zur Rosafärbung; 1 cc der Lauge entspricht 0,0124 g Borsäurehydrat  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Ueber die Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln s. auch „Allgemeinen Theil“.

Zum *Nachweis kleiner Mengen Formaldehyd* werden nach L. Kantmann<sup>5)</sup> in einem Probirröhrchen 0,1 g Morphinhydrochlorid in 1 cc conc. Schwefelsäure gelöst. Ueber die Lösung schüttelt man ein gleiches Volumen der auf Formaldehyd zu prüfenden Flüssigkeit; bei Gegenwart von Formaldehyd bis zu einer Verdünnung von 1:6000 färbt sich die wässrige Schicht bald deutlich rothviolett.

Ein *neues Verfahren zum Nachweis von Formaldehyd* hat Lebbin<sup>6)</sup> angegeben:

Einige Cubikcentimeter der Formaldehyd enthaltenden Flüssigkeit werden mit etwa 0,05 g Resorcin und etwa dem halben bis gleichen Volumen 50 %iger Natronlauge gekocht. Die Anfangs gelbe Farbe schlägt bald in eine beständige rothe Farbe um. Andere Aldehyde gaben die Reaction nicht. Die Empfindlichkeit des Verfahrens reicht bis zu Verdünnungen von 1:10 Millionen.

*Weitere Bemerkungen über den Nachweis des Formaldehyds*; von H. Droop Richmond und L. K. Boseley<sup>7)</sup>. Zur Prüfung der Milch auf Formaldehyd mittels der Schiff'schen Reaction (röthlich-violette Färbung mit durch schweflige Säure entfärbter

1) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1896, 241.

prumysl chemicky 1896, 221; Chem. Ztg. 1896, Rep. 19.

Wochenschr. 1896, 727; Apoth. Ztg. 1896, No. 70.

2) Berl. klin.

3) Pharm. Gen. Anz. 1896, 356.

4) Analyst. 1896, 64.

5) Pharm. Ztg. 1896, 681.

6) Analyst. 1896, 92.

Fuchsinlösung) ist die Milch etwas anzusäuern, da auch die Alkalien eine blasse Rothfärbung hervorrufen; am besten gelingt sie mit den durch verdünnte Schwefelsäure angesäuerten Molken. Die Reaction ist sehr empfindlich, aber nur als eine Vorprobe anzusehen. Die Reaction mit ammoniakalischer Silberlösung ist sehr empfindlich, führt aber leicht zu Irrthümern, selbst wenn man sie nach Tollens in der Kälte ausführt. Empfindlich ist auch Hühner's Schwefelsäureprobe. Man verdünnt die Milch mit dem gleichen Volumen Wasser und schichtet Schwefelsäure von 90—94 % darunter. Formaldehydfreie Milch zeigt an der Berührungszone der beiden Schichten eine schwach grünliche Färbung; bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht ein mehrere Tage beständiger blauvioletter Ring. Auch zum Nachweis von Formaldehyd in anderen Flüssigkeiten ist diese Reaction geeignet; man setzt denselben einige Tropfen Milch zu und schichtet sie mit concentrirter Schwefelsäure. Alle anderen Reactionen sind weniger empfindlich oder weniger sicher.

Schiff's Reaction ist nach O. Hühner<sup>1)</sup> nicht zu empfehlen, da sie nicht empfindlich und nicht immer beweiskräftig, auch das Reagens wenig haltbar ist. Um sie auszuführen, destillirt man von 100 cc Milch 25 cc ab, fügt zu dem Destillate das Reagens, lässt die Mischung über Nacht zugestopft stehen und setzt dann einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Hühner's Reaction (Unterschichten der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Milch mit concentrirter Schwefelsäure) zeigt noch 1 Theil Formaldehyd in 200 000 Theilen Milch an (blauer Ring). Acetaldehyd giebt die Reaction nicht; sie entsteht nur bei Gegenwart von Casein, nicht von Pepton. Andere Flüssigkeiten werden mit einem Tropfen Milch versetzt und mit Schwefelsäure geschichtet; bei Butter verwendet man die sich beim Schmelzen abscheidende wässrige Schicht: Eine andere, sehr empfindliche, bis zu einer Verdünnung von 1:200 000 reichende Reaction ist folgende:

Man fügt zu dem Destillate einen Tropfen sehr verdünnte wässrige Phenollösung und schichtet die Mischung über concentrirter Schwefelsäure; bei Gegenwart von Formaldehyd entsteht ein carmoisinrother Ring und bei Gegenwart grösserer Mengen Formaldehyd ein Niederschlag. Acetaldehyd giebt unter denselben Umständen eine orangerothe Färbung. Die anderen Proben auf Formaldehyd sind nicht empfindlich oder unsicher und weniger brauchbar.

Von den bis jetzt empfohlenen Reagentien für die *Erkennung eines Formaldehydzusatzes zur Milch* sind diejenigen, welche alkalische Silberlösung enthalten, und somit auch das von Thomson angegebene Verfahren, zu verwerfen, denn es bildet sich schon beim Sauerwerden der Milch regelmässig ein flüchtiger, alkalische Silberlösungen stark reducirender Körper. Dagegen empfiehlt K. Farnsteiner<sup>2)</sup> für die Marktcontrolle die Schichtungsreaction mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure nach Hühner, Richmond und

1) Analyst. 1896, 94.  
Referat Apoth. Ztg. 1896, 976.

2) Forschungsber. 1896, 363; ausführliches

Boseley. Bei positiven Befunden kann man dann die gewonnenen Destillate der Milch weiter mit einem Silberreagens, dem Fuchsinreagens, dem Nessler'schen Reagens und der Eiweiss-Eisenoxyd-Reaction prüfen.

Zum *Nachweis von Formaldehyd in der Milch* wird von G. Denigès<sup>1)</sup> das Verhalten der Aldehyde zu einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, welche dadurch karminroth gefärbt wird, verwendet. Casein und Albumin geben eine gleiche Reaction; fügt man aber Salzsäure hinzu, so schlägt nach Urbain bei Gegenwart von Aldehyden die rothe Färbung in eine blaue um, während die durch Casein erzeugte Rothfärbung verschwindet. Man verfährt folgendermaassen:

Zu 10–12 cc Milch fügt man 1 cc durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung. Nach 5–6 Minuten setzt man 2 cc Salzsäure hinzu und schüttelt. Wenn die Milch keinen Formaldehyd enthält, so ist das Endgemisch gelblichweiss, auch wenn es vor dem Salzsäurezusatz roth gefärbt worden ist. Bei Gegenwart von 0,02–0,03 g Formaldehyd in 1 Liter Milch entsteht bereits eine blauviolette Färbung.

*Maassanalytische Bestimmung des Formaldehyds;* von B. Grützner<sup>2)</sup>. Chlorsäure wird durch Formaldehyd in Gegenwart von Silbernitrat quantitativ zu Salzsäure reducirt, die mit dem Silbernitrat Chlorsilber bildet. Hierauf wird folgendes Verfahren zur Bestimmung des Formaldehyds gegründet.

Ein abgemessenes Volumen der Formaldehydlösung wird mit einer überschüssigen Menge Kaliumchlorat, einigen Gramm Salpetersäure und einer überschüssigen Menge  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung in verschlossener Flasche durch Einsenken in ein Wasserbad allmählich erhitzt und unter jeweiligem Durchschütteln eine halbe bis eine Stunde der Einwirkung der Wärme überlassen. Nach dem Erkalten wird der Ueberschuss an Silbernitrat nach Zusatz einiger cc einer concentrirten Eisenalaunlösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammoniumlösung zurücktitrirt. 1 cc umgesetzter  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung entsprechen 0,009 g Formaldehyd. Statt das überschüssige Silber zu titriren, kann man auch das ausgeschiedene Chlorsilber durch Wägung bestimmen.

Eine *Verbesserung bei den Vorrichtungen zur Herstellung sterilisirter Milch* hat A. Stutzer<sup>3)</sup> angegeben. In den Soxhlet-Flaschen nimmt die Milch leicht vom Gummiverschluss, besonders so lange dieser noch neu ist, einen unangenehmen Geschmack und Geruch an. Zur Beseitigung desselben bringt man unterhalb des Gummiverschlusses Ventile aus Aluminium an, die den Austritt der Dämpfe gestatten, aber die Berührung mit dem Gummi verhindern. Das Aluminiumventil ist haltbar und kann häufig wieder benutzt werden.

v. Stark<sup>4)</sup> sprach sich auf Grund seiner Erfahrungen dahin aus, dass ein  $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen der Milch im *Soxhlet'schen Apparat* unnöthig, vielmehr ein  $\frac{1}{4}$ stündiges Kochen genügend sei.

*Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung versandtfähiger, keimfreier Milch.* D. R.-P. (Kl. 45) No. 86518 für B. Schmidt, Berlin.

*Verfahren zum Sterilisiren von Milch.* Dänisches Pat. No. 834 für E. Goldstein und F. Guilleaume

*Sterilisiren von Milch.* Engl. Pat. 11088 für Buass.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, IV, 193; Pharm. Ztg. 1896, 646

2) Arch. d. Pharm. 1896, 634. 3) Hyg. Rundsch. V, 1120.

4) Münch. med. Woch. 1896, 126.

*Conservirung von Milch.* Engl. Pat. 22844 für Jara.

*Verschluss für Sterilisirgefässe.* D. R.-P. (Kl. 53) No. 86155 für H. C. Dilworth, East-Orange, Grfsch. Essex, New-Jersey, V. St. A. Vertr.: Hugo Pataky u. W. Pataky, Berlin NW., Louisenstr. 25.

*Seihtrichter für Milch u. dgl. mit auswechselbaren Einlagen aus Metallgewebe von verschiedener Maschenweite, an welchen ein Dichtungsrand aus vulkanisirtem Gummi befestigt ist.* D. Gebr.-M. (Kl. 34) No. 50108 für Gustav Weinschenck, Ribnitz.

*Milchkühler mit rohrförmigem, in die Abflussöffnung einsetzbarem, durch Stöpsel verschliessbarem Sieb.* D. Gebr.-M. (Kl. 45) No. 51341 für Emailirwerk Welsch u. Quirin, Fraulautern bei Saarlouis.

*Aufbewahrung und Ausschankgefäss für Milch und andere leicht verderbende Flüssigkeiten, dessen Kohlensäurebehälter vollständig im Innern des Gefässes Platz findet.* D. Gebr.-M. (Kl. 64) No. 56832 für Otto Mohr, Charlottenburg.

*Sterilisation von Milch etc.* Franz. Pat. No. 252598 für Caen.

*Sterilisirapparat für Milch.* Amerik. Pat. No. 555657 für H. M. und J. F. Meyers, Nevark, N.-J.

*Apparat zum Pasteurisiren und Abkühlen von Sahne oder Milch.* Amer. Pat. No. 558980 für V. Th. Johnson, Chicago.

*Apparat zum Pasteurisiren, Vorwärmen und Heben von Milch u. dgl.* W. Paasch, Hörsens-Dänemark (Vertr. G. Dedreux-München).

*Conserviren von Milch.* Engl. Pat. No. 15852 (1895) für Kaufmann und Buttler.

*Sterilisiren der Milch durch einen elektrischen Wechselstrom.* Italien. Pat. für François Jas und Carel Henny-Sloten (Holland).

*Sterilisirapparat für Milch und dergl.* D. R.-P. No. 88226 für v. Bühler-Westend (Berlin).

*Essenz aus Pottasche, Chlornatrium und Wasser zur Verhinderung des Gerinnens von Milch.* D. Gebr.-M. 62724 (Kl. 53) für Scheffel-Berlin.

*Sterilisirapparat mit von einem Hohlmantel umgebenen ein- oder mehrkammerigen Sterilisirkasten.* Gebr.-M. 63881 für W. Stieger, Frankfurt a. M.

*Sterilisirapparat mit Einrichtung zum Oeffnen und Schliessen der Gefässe von aussen.* D. R.-P. 89904 für Dierks u. Möllmann, Osnabrück.

*Verfahren zum Sterilisiren und Pasteurisiren von Milch und Rahm.* Engl. Pat. No. 18275 für Fagerston u. Korsell.

*Vorwärmer für Pasteurisirapparate mit conisch verlaufenden, wellenförmig ineinander greifenden Heisswasserküsten.* W. Mader, Kulmbach.

*Milchsterilisir-Apparat mit aus Field'schen Röhren bestehendem Wasserverdampfungsraum und dessen Kannenbehälter doppelte Wandungen zwecks Dampfertheilung besitzt.* Gebr.-M. (Kl. 53) No. 56295 für Hodam u. Ressler, Danzig.

*Milcherwärmer und Pasteurisir-Apparat mit Trommel.* Gebr.-M. No. 56152 für J. Jacobsen, Flensburg.

*Sterilisir-Apparat mit mehreren Etagen, durchgehendem gelochtem Rohr und abnehmbarem Mantel.* No. 55747 für A. Backhaus, Göttingen.

Ein neuer Pasteurisir-Apparat für Milch mit selbstthätiger Regulirung für bestimmte Wärmegrade; von O. Henriques und V. Stribolt<sup>1)</sup>. Der Apparat gestattet der Milch erst dann den Austritt, wenn sie eine Temperatur von 85° erlangt hat.

*Bergedorfer Dampfturbinen-Vorwärmer und Pasteurisir-Apparat 3.* Beschreibung und Abbildung<sup>2)</sup>.

*Bergedorfer Patent-Rahmheber mit Einrichtung zum Pasteurisiren und Entlüften<sup>3)</sup>.* Beschreibung und Abbildung.

*Der Bergedorfer Rahmheber als Kühl- und Pasteurisir-Apparat; von P. Vieth<sup>4)</sup>.*

1) Berl. Molk.-Ztg. 1896, 466.

2) Milchztg. 1896, 30.

3) Ebenda.

4) Ebenda 815.

*Pasteurisation der Milch bei niedriger Temperatur (68° C.):* von Freeman<sup>1)</sup>. Der Artikel enthält die Beschreibung und Handhabung des betreffenden Apparates.

*Verfahren zur Darstellung einer in ihrer Zusammensetzung der Frauenmilch entsprechenden Nahrung* von Gebr. Pfund in Dresden. D. R.-P. No. 85 571. Das aseptisch entnommene Eiweiss von rohen Hühnereiern wird mit dem zur Ergänzung des Milchzuckergehaltes dienenden pulverisirten Milchzucker zu einem homogenen, dünnflüssigen Brei verrieben, dieser Brei einer Fettmilch zugesetzt und das Ganze mit Wasser gehörig verdünnt. Durch das Verreiben des Eiweisses mit dem Milchzucker und Einführen des Gemisches in die Milch wird ein Product von ganz gleichmässiger Beschaffenheit erzielt.

*Fabrikation von Producten aus concentrirter Milch.* Franz. Pat. No. 256 484 für Maclaren und Fleming.

*Die Wiederherstellung der Consistenz in condensirter Milch;* von M. Babcock und L. Russell<sup>2)</sup>. Um die Consistenz verschiedener Milchsorten miteinander zu vergleichen, haben B. und R. ein einfaches Viscosimeter angegeben. Um nun die Consistenz in pasteurisirter Milch wieder herzustellen, benutzen B. und R. Leimwasser oder richtiger eine Auflösung von Leim in Zuckerwasser, weil bei der Löslichkeit des Leims in Wasser eine zu grosse Menge von reinem Leimwasser erforderlich sein würde, um die Consistenz der Milch in gewünschter Weise zu erhalten. Für die Herstellung der Lösung geben sie eine Vorschrift.

*Pasteurisirungs-Apparat mit Selbstregulator;* von Roux<sup>3)</sup>.

*Continuirlicher Pasteurisir-Apparat.* Dän. Pat. 519 für A. Pindstofte, Kopenhagen.

*Rahmpasteurisir-Apparat* von Kleemann u. Co., Berlin<sup>4)</sup>. In dem neuen Apparat wird ein Ueberschreiten der Temperaturen von 60—65°, durch welche ein schädlicher Einfluss ausgeübt wird, in der Weise beseitigt, dass die zu erhaltende Flüssigkeit in dünner Schicht im Zickzack zwischen die Heizwandungen aufwärts, abwärts und wieder aufwärts geführt wird, wodurch eine gleichmässige Erwärmung der Flüssigkeit stattfindet, so dass kein einzelnes Theilchen derselben eine wesentlich höhere oder niedrigere Temperatur annimmt, als das Thermometer des Apparates anzeigt. Die Erhitzung geschieht mit heissem Wasser oder mit Abdampf.

Versuche über die *Wirkung von Pasteurisiren und Sterilisiren auf die Consistenz und auf die Fettkügelchen von Milch und Rahm;* von F. W. Woll<sup>5)</sup>.

*Notes on Pasteurisation of milk and cream;* von H. L. Russell<sup>6)</sup>.

*Die Auslüftung der Milch<sup>7)</sup>.* Zur Befreiung der frisch gemolkenen Milch von übelriechenden Gasen wird in Dänemark ein Apparat benutzt, der oben auf den Transporteimer gestellt wird und mit einer Milchseihe versehen ist.

Einen zweckmässigen *Filtrir-Apparat zur Reinigung der Milch vom Schmutzgehalt* liefern die Sterilisir-Werke Frankfurt a. M. — Auch auf ein von Th. Timpe in Magdeburg in den Handel gebrachtes *Milchfiltrirer* für den Hausgebrauch wird aufmerksam gemacht<sup>8)</sup>.

Ein *Verfahren der Umwandlung des Caseins der Milch in Albumose und Pepton mittels einer Bakterie* ist Alex. Bernstein<sup>9)</sup> patentirt worden.

*Ueber peptonisirende Bakterien der Milch. I. Kuhdünger als Ursache der Infection der Milch durch Bakterien;* von F. Fawra<sup>10)</sup>. Verf. glaubt, dass der Kuhdünger eine der hauptsächlichsten Quellen der Verunreinigung

1) Milchztg. 1896, 480.

2) Ebenda 731.

3) Ebenda 89.

4) Ebenda 2.

5) XII. Jahresber. landw. Versuchsst. Univers. Wies-

consin.

6) Ebenda.

7) Nach Milchztg. 1896, 15.

8) Molkerei-

ztg. 1896, X, 754 u. 788.

9) Milchztg. 1896, 942.

10) Wratsch

1896, 1114.

der Milch durch Bakterien überhaupt und speciell durch peptonisirende und sonstige pathogene Bakterien ist. Die hieraus erwachsenden praktischen Consequenzen ergeben sich von selbst.

Ueber die *Producte der bakteriischen Zersetzung der Milch*; von F. Blumenthal<sup>1)</sup>.

Ueber die *angebliche Umänderung von Tyrothrix tenuis (Duclaux) in ein Milchsäurebakterium*; von J. Wittlin<sup>2)</sup>.

Ueber die *Natur der Giftwirkung peptonisirender Bakterien der Milch*; von A. Lübbert<sup>3)</sup>.

Ueber den *Einfluss des Milchzuckers auf die bakterielle Eiweiss-zersetzung*; von P. Seelig<sup>4)</sup>. Die Versuche ergaben, dass die Anwesenheit von Milchzucker die bakterielle Zersetzung von Eiweiss hemmt, so dass derselbe, wenn auch nicht als der einzige, so doch als der wesentlichste Factor bei dem Widerstande der Milch gegen Fäulniss anzusehen ist.

*Bakteriologische und chemische Untersuchungen über die spontane Milchgerinnung*; von C. Günther und H. Thierfelder<sup>5)</sup>. In den untersuchten Proben spontan sauergewordener Milch fanden die Verf. stets eine einzige, bestimmte Bakterienart, welche sterile Milch unter starker Säuerung zur Gerinnung bringt. Dieser Bacillus zeigt in manchen Punkten eine Uebereinstimmung mit dem Hueppe'schen Bacillus acidi lactis, so dass die Verf. eine Identität nicht für ausgeschlossen halten, in anderen Eigenschaften besteht aber doch wieder eine wesentliche Abweichung.

G. Leichmann<sup>6)</sup> ist durch die vorstehende Arbeit von Günther und Thierfelder zu der Erklärung veranlasst, dass der von diesen Forschern beschriebene Mikroorganismus in allen Merkmalen mit seinem schon früher beschriebenen Milchsäurebacillus übereinstimmt (siehe Viertelsschr. u. s. w. 1894. IX, 325) und die von den genannten Forschern ausgesprochene Ansicht, wonach der von ihnen aufgefundene Bacillus mit Hueppe's Bacillus acidi lactis identisch sei, jeder Grundlage entbehrt.

*Beiträge zur Lehre von der Labgewinnung*; von R. Benjamin<sup>7)</sup>. Im ersten Theile seiner Arbeit befasst sich Verf. mit den verschiedenen Abstufungen in der Zeitdauer der Gerinnung der Milch und bemerkt, dass nur die sterilisirte Milch auf keine Weise zur Coagulation zu bringen war. Für das Chloroform scheint erwiesen, dass es, in ganz kleinen Mengen zugesetzt, die Gerinnung befördert, in grösseren hemmt. Das Ergebniss des zweiten Theiles seiner Arbeit ist, dass das Lab nur auf das Casein der Milch wirkt, sonst auf keine Eiweisskörper thierischen oder pflanzlichen Ursprungs. Alle mit Lab gerinnenden Caseinlösungen reagieren ebenso wie die Milch für Lackmoid alkalisch, für Phenolph-talein sauer. Endlich ist eine Caseinlösung nur bei Anwesenheit von löslichen Kalksalzen gerinnbar.

Ueber das *Sauerwerden und die Coagulirung der Milch*; von Béchamp<sup>8)</sup>.

Ueber den *gegenwärtigen Stand der bakteriologischen Forschung auf milch-wirtschaftlichem Gebiete*; Vortrag von H. Weigmann<sup>9)</sup>.

*Zur Bakteriologie der Petersburger Milch*; von M. P. Sacharbekoff<sup>10)</sup>. Die Petersburger Marktmilch enthält in 17,5 % sämmtlicher Fälle pathogene Mikroorganismen. Der Procentsatz der tuberkulösen Milch in Petersburg ist

1) Virch. Arch. 1896, 146.

3) Ztsch. Hyg. 1896, 22. 1.

5) Arch. Hyg. XXV, 164.

7) Virchow's Arch. 1896, 145.

9) Milchtzg. 1896, 10 u. 11.

2) Centralbl. f. Bakt. 1896, II, 337.

4) Virchow's Arch. 1896, 284.

6) Milchtzg. 1896, 5.

8) Chem. Ztg. 1896, 1 u. 7.

10) Nach einem Ref. d. Ctrbl. Bakt.

5,6338. Die sog. städtische Milch ist zu 9,18% tuberkulös. Die Petersburger Marktmilch schadet ihren Consumenten nicht allein durch den Gehalt an Toxinen, sondern dieselbe ist im Stande, auch Infectionen mit pathogenen Mikroorganismen hervorzurufen. Aus den Beobachtungen des Verf.'s ersieht man, dass der Milchhandel in Petersburg einer gründlichen Reform bedarf, um die Stadtbevölkerung vor den durch den Milchgenuss hervorgerufenen Schäden zu schützen. Am Schlusse seiner Arbeit bespricht der Verf. die Ursachen der Milchinfection und die prophylaktischen Massregeln zu deren Abwendung.

*Schädlichkeit der Milch von Kühen, die mit „befallenem“ Klee gefüttert sind; von Alt<sup>1)</sup>.*

*Ueber die Verbreitung ansteckender Krankheiten durch Milchgenuss; von G. Petersen<sup>2)</sup>.*

*Ueber die Verbreitung von Krankheiten durch Milch und deren Products, sowie über die Massregeln gegen die Verbreitung vom sanitätspolizeilichen Standpunkte; von A. Stühlen<sup>3)</sup>.*

*Reinheit bei der Milchbehandlung, bakteriologische Beobachtungen von H. L. Bolley<sup>4)</sup>.*

*Die Milch tuberkulöser Thiere, deren Unschädlichmachung und Verwerthung; von Zürn<sup>5)</sup>.*

*Ueber die Wirkung des Pasteurisirens in Bezug auf die Tuberkelbacillen der Milch; von de Man<sup>6)</sup>.* Aus den betr. Untersuchungen geht hervor, dass das Pasteurisiren in den bisher gebräuchlichen Apparaten die in der Milch enthaltenen Tuberkelbacillen nicht tödtet. Dies könnte nur dann der Fall sein, wenn man 95° überschreitende Temperaturen anwenden wollte, was in den Pasteurisirungsapparaten thatsächlich niemals geschieht.

*Ueber Tuberkuloseelgilung, im besonderen über die Mitwirkung der Molkereien an derselben<sup>7)</sup>.*

Nach T. H. Pearman und C. G. Moor<sup>8)</sup> sind vier Klassen von *condensirter Milch* zu unterscheiden: 1. Ungesüsste Milch; stets gut und von normalem Fettgehalt. 2. Gesüsste Milch; am meisten gebraucht, selten theilweise entrahmt, giebt beim Verdünnen mit zwei Volumen Wasser eine fettarme Milch. 3. Gesüsste, theilweise entrahmte Milch; bis zu  $\frac{1}{10}$  entrahmt. 4. Gesüsste entrahmte Milch; aus Centrifugen-Magermilch hergestellt. Die gesüssten condensirten Milchpräparate geben stets, auch bei normalem Fettgehalte, beim Verdünnen mit Wasser nach den von den Händlern angegebenen Vorschriften eine fettarme Milch; noch mehr tritt das bei theilweiser Entrahmung hervor. Verf. verlangen die behördliche Ueberwachung des Verkehrs mit condensirter Milch, namentlich im Hinblick auf die Säuglingsernährung. Die Abhandlung enthält eine Tabelle über die Zusammensetzung aller in England gebräuchlichen Handelsmarken von condensirter Milch.

A. H. Allen<sup>9)</sup> schliesst sich dem Wunsche nach behördlicher Ueberwachung des Verkehrs mit condensirter Milch an.

*Untersuchung einer condensirten Milch<sup>10)</sup>.* Der Inhalt der Blechbüchse betrug 330 g; auf 1 Liter verdünnt sollte eine normale Vollmilch erhalten

1) D. med. Wochenschr. 1896, 6. 2) Thiermed. Vorträge. Bd. II Heft 1, p. 1 ff. 3) Ebd. Bd. III, Heft 7, p. 1 ff. 4) Bullet. No. 21 Agricult. Experiment Station Nord-Dakota. 5) Molkereiztg. 1896, 12. 6) Arch. Hyg. XVIII, Heft 2. 7) Molkereiztg. 1896, 705. 8) Analyst. 1895, 268. 9) Ebenda 274. 10) Pharm. Centralh. 1896, 117.



werden. Die Zusammensetzung war folgende: 63,31 Wasser, 9,03 Fett (auf der Aufschrift waren 10,85 angegeben), 12,24 Stickstoffsubstanz, 12,93 Milchsucker, 2,49 % Mineralbestandtheile (etwas zinnhaltig). Der Zinngehalt ist im Hinblick auf die Säuglingsernährung nicht unbedenklich; condensirte Milch sollte nicht in Blechbüchsen, sondern in Glasgefäßen in den Verkehr kommen. — Die Frage, ob man durch entsprechende Verdünnung aus condensirter Milch eine der natürlichen Milch gleiche Mischung erhält, wurde verneint. Die Mischung reagirte sauer und war wegen des sehr geringen Fettgehaltes kaum mehr als Vollmilch zu betrachten. Ausserdem zeigten sich in der verdünnten Milch körnige Ausscheidungen von Calciumphosphat, wodurch eine durch Condensation bewirkte theilweise Zersetzung bewiesen war.

Die Milch „vegetabile“ (condensirt), enthält nach E. Spaeth<sup>1)</sup> in 100 Theilen Gramme: Wasser 27,17, Zucker (Rohrzucker) 28,73, Stickstoff 1,55, Eiweiss 10,68, sonstige stickstofffreie Stoffe 9,41, Fett 24,60, Asche 1,41, In der Asche sind enthalten: Eisen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) Spur, Thonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 0,22, Alkalien (als  $\text{Na}_2\text{O}$ ) 0,80, Phosphorsäure ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 0,368, Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) 0,076, Kalk ( $\text{CaO}$ ) Spuren, Chlor ( $\text{Cl}$ ) Spuren. Polarisation einer 5 %ig. Lösung im 200 mm-Rohr (Halbschattenapparat Schmidt & Haensch); Polar-Dir. + 2° 0'; Polar. invert. — 0°, 45. Reaction der wässerigen Lösung schwach sauer.

Ueber das Verhalten des Paracaseins zum Labferment; von O. Hammarsten<sup>2)</sup>. Gegen die von R. Peters ausgesprochene Ansicht, dass in der Milch nur eine einzige Eiweisssubstanz (das Casein) anwesend ist, hält Verf. die Existenz mehrerer solcher aufrecht. Ebenso ist die von Peters u. A. vorgeschlagene Benennung des Caseins (d. h. der in der Milch vorkommende native Eiweisskörper, welcher durch Lab coagulirt werden kann) als „Caseinogen“, und des hieraus entstehenden Coagulationsproducte (bisher nach Schulze und Röse Paracasein genannt) als Casein zu verwerfen, um nicht unnöthige Verwirrung in die Terminologie zu bringen.

Der durchschnittliche procentische Gehalt der Kameelmilch ist nach Dinkler<sup>3)</sup> folgender: 2,5 Fett, 3,6 Albumin, 5,0 Milchsucker, 0,65 Salze. Die Kameelmilch besitzt vor der Kuhmilch den Vorzug eines lockeren Coagulums, ähnlich der Muttermilch, welches die Verdauung günstig beeinflussen muss; sie ist weiss, schmeckt angenehm süß. — Bei den Fett-, Albumin- und Caseinbestimmungen bediente sich Verf. des folgenden vereinfachten Verfahrens:

Eine gewogene Milchmenge wurde mit Aether so lange ausgeschüttelt, bis die Trennungszone der Milch und des Aethers nicht mehr von kugliger Beschaffenheit war — die Milch ist dann gänzlich entfettet, wenn eine solche gleichmässig und glatt ist. Zum Verdunsten des nicht abhebbaren Aethers und zum Coaguliren des Albumins wird die nun fast vom Fett befreite Milch 30 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, das coagulirte Albumin auf gewogenem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit Aether zum vollständigen Entfetten des Filtrerrückstandes ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Zur Caseinbestimmung wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit in schwach mit Essigsäure angesäuertes Wasser gegossen, nicht umgekehrt wie in den Lehrbüchern angegeben, und so eine vollständige schnelle Fällung erzielt.

*Einfluss des Scheerens auf Milchmenge und Milchbeschaffenheit bei Milchscheafen*; von Hugo<sup>4)</sup>. Aus den angeführten einschlägigen Milchanalysen geht hervor, dass die Milchmengen zurückgehen, Fettgehalt und Trockensubstanz merklich zunehmen.

1) Pharm. Centralh. 1896, 542.

2) Molkereiztg. Berlin 1896, 563.

3) Pharm. Ztg. 1896, 304.

4) Milchztg. 1896, 360.

Die Büffelkuh übertrifft nach Tatscheff<sup>1)</sup> an Milchergiebigkeit quantitativ und qualitativ das in Bulgarien gemeine graue Steppenrind. Die *Büffelmilch* hat einen eigenthümlichen Geruch, ist dichter und giebt mehr Butter als die Kuhmilch, im Sommer etwa 7, im Winter 8,33—10 %. Auch ist sie sehr reich an Casein.

*Untersuchungen über die Zusammensetzung der Schweinemilch, speciell über den Fettgehalt derselben;* von Petersen und Fr. Oetken<sup>2)</sup>. In 17 verschiedenen Proben schwankte der Fettgehalt zwischen 4,60 und 12,09 %; bei zwei Proben wurde die Trockenmasse bestimmt, die Bestimmung ergab 18,09 % bei einem Fettgehalte von 6,40 % und 18,75 % bei einem Fettgehalte von 7,32 %. Die Stickstoffsubstanz (nach Kjeldahl) betrug in zwei Proben 3,79 bzw. 5,31 %. Das spec. Gew. wurde bei einer Probe zu 1,0128 gefunden. Auch anderen Ortes ausgeführte Untersuchungen von Schweinemilch ergaben durchweg einen höheren Fettgehalt als bei Kuhmilch.

### Käse.

*Käse; Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus;* Referent Devarda<sup>3)</sup>. Der Entwurf umfasst: Definition; allgemeine Charakteristik; Unterscheidung der Käse in Lab- oder Süßmilchkäse (überfette Käse oder Rahmkäse, fette Käse, halbfette Käse und magere Käse) und Sauermilchkäse, Ziegenkäse, Mysost oder Schottengesied (Molkenkäse); Uebersicht der mittleren Zusammensetzung der verschiedenen Käsesorten; Käsefehler; Käsegift; ferner die Prüfung des Käse (Reaction; Trockensubstanz, Fett, Stickstoffsubstanz, Milchzucker, Milchsäure (bezw. Säuren), Asche; Nachweis von Verunreinigungen und fremden Zusätzen (mineralische Bestandtheile, fremde Fette); Käsegift und andere organische Gifte; Beurtheilung des Käses.

*Zur Feststellung der Begriffe: magere, halbfette, fette und überfette Käse* macht Fr. J. Herz<sup>4)</sup> auf Grund eines ausgedehnten Untersuchungsmateriales folgende Vorschläge:

Magere Käse haben einen Fettgehalt, der weniger als  $\frac{1}{4}$  der Trockenmasse beträgt, halbfette weniger als  $\frac{1}{3}$  und mehr als  $\frac{1}{4}$ , fette weniger als  $\frac{1}{2}$  und mehr als  $\frac{1}{3}$ , vollfette weniger als  $\frac{2}{5}$  und mehr als  $\frac{1}{2}$ , überfette mehr als  $\frac{2}{5}$  Fett in der Trockenmasse.

*Zur chemischen Untersuchung der Käse* hat A. Stutzer<sup>5)</sup> einen Untersuchungsgang ausgearbeitet, welcher an dieser Stelle nur skizzirt werden kann.

Asche und Aschenbestandtheile. 10—15 g Käse werden in einer Platinschale, am besten im Muffelofen, verascht. In der salpetersauren Lösung bestimmt man nach den bekannten Methoden Chlor, Kalk und Phosphorsäure. Für alle übrigen Bestimmungen ist es zweckmässig, eine grössere Menge Käse, vielleicht 100 g, mit 400 g ausgeglühtem, gesiebttem Quarzsand zu veraschen; sehr reife Weichkäse verreise man mit 500 g Sand.

Wasser. Eine 3 g Käse entsprechende Menge der Sandmischung trockne man im Wassertrockenschranke, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet. Die Bestimmung ist nicht völlig genau, da auch geringe

1) Milchztg. 1896, 34.

2) Ebenda 665.

3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1896, No. 11 u. 12.

4) Mitth. milchwirthsch. Verein Allgäu 1896, VIII 429.

5) Zeschr. analyt. Chem. XXXV. 493.

Mengen Ammoniak und Fettsäuren entweichen (s. daher Fleischmann's Methode, Lehrb. d. Milchwirtschaft, S. 248).

Fett. Der bei der Wasserbestimmung erhaltene trockene Rückstand wird mit wasserfreiem Aether 24 Stunden lang ausgezogen.

Stickstoff.

I. Gesamt-Stickstoff in 10 g der Sandmischung nach Kjeldahl.

II. Verf. stellte durch neuere Versuche fest, dass Kupferoxydhydrat ein ungeeignetes Fällungsmittel für Eiweissstoffe ist, wenn diese mit Pankreaspepton (Pepton Kühne) gemengt sind. Durch

III. Phosphor-Wolframsäure als Fällungsmittel können (s. auch Bondzynski) die werthvollen Caseine und Albuminate und deren erste Spaltungsproducte (einschl. der Albumose und der Pankreaspeptone) von den werthlosen Zersetzungsstoffen: der Phenylamidopropionsäure, dem Tyrosin, Leucin und anderen Amiden, sowie den Ammoniakverbindungen getrennt werden. Eine weitere Eintheilung der zur ersten Gruppe gehörigen Stoffe kann man in folgender Weise vornehmen: a) Unverdauliche stickstoffhaltige Substanz, b) Albumose und Peptone, in kochendem Wasser löslich, c) Caseine und Albuminate, in kochendem Wasser nicht löslich. Die Trennungen dieser Substanzen dürften kaum einen erheblichen praktischen Werth besitzen, dagegen erscheint es zweckmässig, die schwerer verdaulichen Stickstoffsubstanzen von den leichter verdaulichen nach einem Verfahren zu trennen, das weiter unten angegeben ist. Endlich dürfte für die oben genannten werthlosen Zersetzungsproducte eine Trennung der Amide von den Ammoniaksalzen genügen.

IV. Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen. Eine 5 g Käse entsprechende Menge der Sandmischung wird mit 200 cc Wasser übergossen und nach Zusatz von Baryumcarbonat das vorhandene Ammoniak abdestillirt.

V. Stickstoff in Form von Amiden. Als solchen betrachtet der Verf. den Stickstoffgehalt derjenigen Verbindungen, welche durch Phosphor-Wolframsäure sich nicht fällen lassen und auch dem Ammoniak nicht angehören.

Eine 5 g Käse entsprechende Menge der Sandmischung wird mit ungefähr 150 cc Wasser übergossen und 15 Minuten lang, am besten in einem mechanischen Schüttelapparate, kräftig geschüttelt. Sodann lässt man die Mischung nach dem Vorschlage von Bondzynski 15 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, fügt darauf 100 cc verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und so lange Phosphor-Wolframsäure hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Die Mischung bringt man auf ein Filter und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus, bis das Filtrat 500 cc beträgt. Von dem gefundenen Procentgehalte ziehe man den bereits gefundenen Gehalt an Ammoniak-Stickstoff ab. Die Differenz bezeichnet der Verf. als Amid-Stickstoff.

VI. Die unverdauliche stickstoffhaltige Substanz. a) Herstellung der Verdauungsflüssigkeit. Die abpräparirte in kleine Stücke geschnittene Schleimhaut frischer Schweinemagen wird mit Wasser und Salzsäure übergossen. (Für jeden Schweinemagen 5 Liter Wasser und 100 cc einer Salzsäure, welche in 100 cc 10 g Salzsäure enthält.) Zur Conservirung der Flüssigkeit werden für jeden Magen  $2\frac{1}{2}$  g Thymol in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen kann filtrirt werden. Der so zubereitete Magensaft bleibt monatelang wirksam. — b) Die Verdauung. 5 g der entfetteten Käsemasse werden mit 500 cc Magensaft versetzt, 48 Stunden bei 37–40° im Thermostaten gehalten und in Zwischenräumen von ungefähr 2 Stunden je 5 cc einer 10 %igen Salzsäure unter Umrühren hinzugefügt. In dem Filtrat wird nun der Stickstoff bestimmt.

VII. Stickstoff in Form von Albumose und Pepton bestimmt man in einem wässrigen Auszuge der nicht entfetteten Käsemasse (auf 5 g Käse der Sandmischung 100 cc Wasser, zum Sieden erhitzt, abgegossen und fortgesetzt bis auf  $\frac{1}{2}$  Liter Flüssigkeit) mit Phosphor-Wolframsäure (200 cc des Filtrats mit 200 cc verdünnter Schwefelsäure). Die qualitative Prüfung auf Pankreaspepton wird ausgeführt nach Bömer (Zeitschr. analyt.

Chemie XXXIV, 563) durch die Biuretaction, die quantitative Bestimmung nach dem Vorschlag des Verf. (ebd. XXXIV, 380).

VIII. Die Caseine und Albuminate. Der Gehalt an Stickstoff in solchen Verbindungen, welche durch siedendes Wasser nicht gelöst werden, findet man durch Rechnung, wenn man von dem Gesamtstickstoff in Abrechnung bringt: Den durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren „Stickstoff“ (siehe V), den unverdaulichen „Stickstoff“ (siehe VI) und den „Stickstoff“ in Form von Albumose und Pepton (siehe VII). Verf. hat noch versucht, eine weitere Gruppierung unter den unlöslichen Albuminaten und Caseinen nach Maassgabe der von demselben für Handelspeptone ausgearbeiteten Methoden vorzunehmen, (Zeitschr. analyt. Chem. XXXIV, 378), indem er die Käse mit absolutem Alkohol behandelte, gelangte aber zu der Ueberzeugung, dass wesentliche Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Käse dadurch nicht gewonnen werden.

IX. Die Trennung der schwerverdaulichen Caseine und Albuminate von den leichter verdaulichen. In den mit Sand zerriebenen Käseportionen wurden Verdauungsversuche mit Magensaft unter Zusatz von Salzsäure bei einer Temperatur von 37 und 40° während einer Einwirkungsdauer von 30 und 60 Minuten ausgeführt.

*Analysen von Edelweiss-Camembert:* (H. Höpfelmayr in Kempton im Allgäu und Verdauungsversuche mit diesem Käse hat A. Stutzer<sup>1)</sup> nach obigen Gesichtspunkten ausgeführt und übersichtlich zusammengestellt (zum Vergleich sind auch die Analysen von Schweizer- und Gervaiskäse angeführt). Es wird besonders darauf hingewiesen, dass 30% des gesammten Stickstoffs in Form von Albumose und Pepton vorhanden sind. Die Verdauungsversuche ergaben, dass diese Käsesorte von den genannten Käsesorten als die am leichtesten verdauliche betrachtet werden muss.

Die *Asche italienischer Käsesorten* haben Mariani und Taselli<sup>2)</sup> bestimmt und die Ergebnisse übersichtlich zusammengestellt. Der Weichkäse enthält darnach weniger Asche als der Hartkäse.

Ueber die *Prüfung der Labpräparate und die Gerinnung der Milch durch Käselab*; von A. Devarda<sup>3)</sup>. Die schwankenden und unsicheren Ergebnisse der bisher üblichen Labprüfungsmethode rechtfertigen einerseits jeden Versuch einer Vervollkommnung der Methode, andererseits aber auch das Verlangen nach einer Vereinbarung eines bestimmten Durchführungsmodus von Seiten der Versuchsstationen. Der Verf. hat daher das ganze einschlägige Capitel über Lab einer gründlichen Durchprüfung unterzogen und neben Bestätigungen bekannter Thatsachen auch verschiedene neue Aufschlüsse gewonnen. Der reiche Inhalt der Arbeit lässt sich in einer kurzen Besprechung nicht wiedergeben.

Der *Säuregehalt der Milch in seiner Beziehung zur Käsefabrikation*; von P. Dornic<sup>4)</sup>.

Ueber den *Reifungsprocess der Käse*; kritisches Sammelreferat von V. v. Klecki<sup>5)</sup>

*Beseitigung von Fehlern bei der Käsebereitung durch Impfung*; von Spallanzani<sup>6)</sup>.

*Beiträge zur Käseflora*; von Marpmann<sup>7)</sup>.

1) d. Viertj. üb. d. Fortschr. u. s. w. 1896.

2) Le stazione sperim. agr. ital. XXVIII; Milchtztg. 1896, 8.

3) d. landw. Versuchsstat. XLVII. VI. 401.

4) L'Industrie laitière; Milchtztg. 1896, 8.

5) Ctrbl. Bakt. II, 1 u. 2/3, S. 21—33 u. 61—77.

6) Nach Molkereiztg. 1896, 10; aus Le stazione sperim. agr. Ital.

7) Zeitschr. f. angew. Mikrosk. 1896, 68.

Ueber den *jetzigen Stand der bakteriologischen Forschung auf dem Gebiete des Käse-Reifungsprocesses*; von H. Weigmann<sup>1)</sup>. — Bemerkungen hierzu von E. v. Freudenreich<sup>2)</sup>.

Ein *neuer Buttersäure-Gährungsreger (Bac. saccharobutyricus) und dessen Beziehungen zur Reifung und Lochung des Quargelkäses*; von V. v. Klecki<sup>3)</sup>.

Beiträge zur *Erforschung des Gährungsverlaufes in der Emmenthaler Käse-Fabrikation*; von C. Bächler<sup>4)</sup>. In Bezug auf die Erforschung der Käsegährung kommt Verf. zu folgenden Schlüssen:

I. Zur Erforschung der normalen wie der abnormalen Gährthätigkeit unserer Emmenthaler Käse ist in erster Linie die genaue Kenntniss der Wirkung des Labfermentes auf die Contraction der Käsemasse nothwendig. Ebenso ist der Einfluss der verschiedenen Bereitung der Lablösungen auf die Gerinnung der Milch und auf die spätere Lochbildung im Käse genau zu verfolgen. II. Dieses Studium hat sich auch auf die Veränderungen der Reactionen zu erstrecken, dies hauptsächlich in Rücksicht auf die Entwicklung der in Frage kommenden Gährungs- und Reifungsorganismen. IV. Diese Untersuchungen können nur, wenn an die grosse Praxis angelehnt, von Erfolg begleitet sein.

*Versuche in Beziehung auf die Käsefabrikation*<sup>5)</sup>.

Der *Einfluss der Säure auf das Gefüge des Käses*; von H. L. Russel und J. W. Decker<sup>6)</sup>.

Das *Verhältniss zwischen den festen Bestandtheilen der Milch und dem Ertrag von Käse*; von S. M. Babcock<sup>7)</sup>.

*Beobachtungen von gaserzeugenden Bakterien und die Beziehungen derselben zum Käse*; von H. L. Russel<sup>8)</sup>.

*The effect of aeration on the flavor of tainted curds in cheese making*; von H. L. Russel<sup>9)</sup>.

Von C. Vaughan und D. Perkins<sup>10)</sup> in *Eiscreme und Käse gefundene giftproducirende Bacillen*, welche Epidemien im Staate Michigan hervorgerufen hatten, erwiesen sich als identisch, dürften also wohl der zur Herstellung benutzten Milch entstammen. Der Bacillus, der eingehend beschrieben wird, gedeiht auf den verschiedensten Nährböden. Er ist pathogen für Meerschweinchen, Kaninchen, Katzen, Hunde, Mäuse und Ratten. Isolirung der Giftstoffe gelang nicht.

*Beobachtungen über Käsevergiftungen*. A. Holst<sup>11)</sup> berichtet über 5 verschiedene Epidemien, bestehend in acutem Magen-Darmkatarrh mit heftigen und andauernden Durchfällen, wie sie häufiger durch den Genuss von „Knetkäse“ („Pult-ost“, „Knad-ost“) veranlasst werden. Es konnte festgestellt werden, dass es sich nicht um eine chemische Intoxication, sondern um eine Infection mit einer Varietät des Bacillus coli handelt. Letzterer muss also auf irgend eine Weise in den Knetkäse eingedrungen sein.

*Magarine-Käse*. Zur entrahmten Milch, Magermilch, wird eine in besonderen Apparaten erzeugte Emulsion aus Margarine zugesetzt und die so gefettete Milch in der üblichen Weise zu Käse

1) Centralbl. f. Bakt. II. Abthlg. II. 150 u. 207.

2) Ebenda 316.

3) Ebenda No. 6 - 9.

4) Schweiz. landw. Centralbl. XV. N. F. 1896.

1.—4. Heft.

5) XII. Jahresber. landw. Versuchsst. Univers. Wisconsin.

6) Arch. f. Hyg. 1896, 308.

7) Ctrbl. Bakt. I. Abthlg. 1896, No. 4, 160.

verarbeitet. Zur Untersuchung des Margarinkäses wird von B. Fischer<sup>1)</sup> folgendes Verfahren empfohlen:

50 g des, wenn nöthig, auf dem Reibeisen zerriebenen Käses werden mit 75 g Bimsteinpulver in einer Porcellanschale gemischt und 2—3 Stunden im Wassertrockenschrank getrocknet. Dann zieht man 3—4 Stunden mit Aether aus, verdunstet den Aether, trocknet das Fett, filtrirt es und bestimmt die Refraction, die Wollnysche Zahl, wenn erforderlich, auch Koettstorfer'sche und Hehner'sche Zahl des Fettes.

Ueber die *Herstellung des ungarischen Brinsenkäses*; von Winkler<sup>2)</sup>. (Wird aus Schafmilch bereitet.)

*Fabrikation des Käses Pont-l'Évêque*; von P. Dornic<sup>3)</sup>.

*Erfahrungen über die Verwendung von verschiedenem Lab bei der Fabrikation des Gruyère-Käses*; von Ch. Martin<sup>4)</sup>.

*Tao-hu (Bohnenkäse)*; von H. C. Prinsen Geerligs<sup>5)</sup>. Mit diesem Namen bezeichnet man in Ostasien ein aus kleinen Kuchen bestehendes Präparat, das aus einem wässerigen Auszuge der Sojabohne und zwar der Varietäten Soja hispida und tumida  $\beta$ -pallida durch Coagulation mit Gypswasser, rohem Salz oder saurem Sojabohnenbrei hergestellt wird. Dasselbe enthält in Procenten: Eiweiss 13,15, Fett 7,09, stickstofffreie Substanz 1,40, Asche 2,21 (enthält 0,97 NaCl) und Wasser 76,15.

*Käse aus Sojabohnen*. Nach Mittheilungen von K. Yabe<sup>6)</sup> bereiten die Japaner aus den an Legumin reichen Sojabohnen zwei Sorten Käse, Miso und Natto genannt. Dem Miso wird in Gährung versetzter Reis zugefügt, den Natto lässt man fünf Stunden lang in einer Kochsalzlösung kochen, wickelt ihn dann in Stroh und hält ihn einige Tage lang in einem warmen Raum. Wahrscheinlich führt das Stroh die Mikroben zu, welche dem Nattokäse sein zähes, faseriges Gefüge und seinen eigenthümlichen Geruch verleihen. Es gelang, aus diesem Käse drei verschiedene Mikroccoen und einen Bacillus zu isoliren, der mit dem Bacillus fluorescens liquefaciens sehr nahe übereinstimmte. In dem nach der Abkochung rückständigen Salzwasser wurde viel Pepton gefunden. Der Wassergehalt des Nattokäses war 59—60; Gesammt-Stickstoff 7,542, Protein-Stickstoff ausser Pepton 4,033, Pepton-Stickstoff 1,617, Amid-Stickstoff 1,892 %.

#### Butter.

Einen Beitrag zur *Kenntniss des Ursprunges der Fette in der Butter* lieferten G. Spampiani und L. Daddi<sup>7)</sup>. Dieselben fanden, dass das MilCHFett wenigstens zum Theil aus dem Fette der Nahrung stammt und dass die Fette der Nahrungsmittel unverändert, oder doch ohne ihre Eigenschaften zu verändern, in die Milch übergehen.

Die Vereinigung öffentlicher analytischer Chemiker Sachsens hat *Vereinbarungen über die Untersuchung von Butter, Käse,*

1) Aus d. Jahresber. d. chem. Unters.-Amtes Breslau v. 1. April 1894 bis 31. März 1895. 2) Milchztg. 1896, 32. 3) Ebenda 34;

aus L'Industrie Laitière 1896, 31. Mai. 4) Ebenda 38; aus L'Industrie Laitière. 5) Chem. Ztg. 1896, 67; Apoth. Ztg. 1896.

6) Molkerei Ztg., Berlin, 1896, 518.

7) Staz. sperim. agr. ital. 29; Chem. Centralbl. 1896, 446.

*Schmalz, Margarine, Kunstkäse und Speisefetten* getroffen: Unter A werden Vorschriften über Entnahme der Proben von den bezeichneten Artikeln gegeben; Abschnitt B. betrifft die Untersuchung der eingesandten Proben. Die Vorprüfung hat bei allen Fettarten mit dem Zeiss'schen Refractometer zu erfolgen und sind die hierbei unverdächtig befundenen Proben nur auf besonderen Antrag hin weiterer Untersuchung zu unterziehen, während eine verdächtige Beschaffenheit ohne Weiteres eingehend chemisch zu untersuchen sein wird. Der Umfang einer solchen chemischen Untersuchung ist dem pflichtmässigen Ermessen des Sachverständigen zu überlassen; C. handelt von der Behandlung der Restproben; D. normirt die Untersuchungsgebühren und E. die Untersuchungsstellen<sup>1)</sup>.

Als *Grenzzahlen für marktfähige Butter* hat B. Fischer<sup>2)</sup> seit vielen Jahren die folgenden erprobt gefunden: 15 % Wasser, 3 % Kochsalz, in dubio Minimalgehalt von 80 % Fett. Mit der Grenzzahl 15 % Wasser ist etwa diejenige Zahl angenommen worden, welche dem Bundesrath für die Ausführungsbestimmungen zu dem Margarinegesetz allenthalben empfohlen worden ist (16 %).

Butterproben für Laien. Die in letzten Jahren in zahlreichen Gerichtsverhandlungen in Berlin zur Sprache gekommene *Bischoff'sche* sowie *Jahr'sche Butterschmelzprobe* beruhen darauf, dass in der Butter die einzelnen Fettkügelchen von Caseinhüllen umgeben sind, während andere Fette, da sie geschmolzen worden sind, eine einheitliche zusammenhängende Masse bilden. Die Fabrik chemischer Geräthe von Paul Altmann in Berlin NW., Luisenstrasse 52, fertigt für diese beiden Untersuchungsmethoden besondere Apparate an, welche die Ausführung der Probe wesentlich erleichtern und bequem gestalten. Den Apparaten werden ausführliche Gebrauchsanweisungen beigegeben, so dass auf deren Wiedergabe an dieser Stelle verzichtet werden kann.

Ein von B. Alexander-Katz<sup>3)</sup> construirter *Butterprüfungsapparat*, soll ganz besonders zur *qualitativen Prüfung der Butter auf Margarine* dienen. Die Untersuchungsmethode basirt auf der Beobachtung, dass selbst geringe Zusätze von Margarine zu Butter das geschmolzene Fettgemisch nach zweimaligem Abschmelzen so undurchsichtig machen, dass man ein am Schmelzglas angebrachtes Merkmal, wie z. B. ein aus mehreren Buchstabenzeichen zusammengesetztes Wort, durch das geschmolzene Fettgemisch hindurch nicht erkennen kann. Der Apparat ist von jedem Laien leicht und sicher zu handhaben und wird von der Firma Max Kaehler und Martini in Berlin, Wilhelmstrasse, in den Handel gebracht.

Die von Drouot zuerst empfohlene „*Schmelzprobe*“ hat nach Vietinghoff-Scheel<sup>4)</sup> für eine marktpolizeiliche Controle, als welche sie jetzt von Bischoff neuerdings empfohlen ist, wenig Werth, denn sie gestattet nicht die Erkennung des Zusatzes von Schmelzbutter (Rinderschmalz, Vorbruchbutter), nicht diejenige

1) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. Waarenk. 1896, 380.

2) Jahresber. des städt. Unters.-Amtes in Breslau.

3) Centralbl. f. Nahrungsmittel-Chemie, Hyg. u. s. w.

4) Milchztg. 1896, 151.

der Kokosnussbutter, Kottonöl und anderen Oelen, wohl aber die Anwesenheit von Margarine, wenn diese in erheblicher Menge beigemischt ist. Dagegen empfiehlt Verfasser das „Jahr'sche Verfahren“ und namentlich die Schwefelsäureprobe, die überraschend empfindlich sein soll. Es gelingt mit Hilfe dieser Methode noch einen Zusatz von 10 % fremder Fette nachzuweisen.

*Vorschläge zur Anbahnung von allgemeinen Butteruntersuchungen* machte G. Ambühl<sup>1)</sup>. Um zu einem Ziele zu gelangen, muss man auf die Milch als Ausgangsproduct, welches bezüglich seiner Unverfälschtheit leicht zu ermitteln ist, zurückgehen. Es sollte demnach in möglichst vielen Laboratorien der Schweiz während eines ganzen Jahres die Milch einer gewissen Stallung je an einem bestimmten Wochentage zu Butter verarbeitet und das so erhaltene absolut reine Butterfett einer vereinbarten Normaluntersuchung unterstellt werden. Um sämtliche Bestimmungen doppelt ausführen zu können, müssen mindestens 80–100 g rein filtrirten Butterfettes vorhanden sein, wozu ca. 3–5 Liter Milch erforderlich sind. Diese werden in einer flachen Milchsatte während 24 Stunden zum Aufrahmen hingestellt. Der mit einem Löffel abgeschöpfte Rahm wird in einer Haushaltungsbuttermaschine gebuttert, der Butterklumpen durch Coliren über feinem Baumwollstoff und Auswaschen mit kaltem Wasser von der Buttermilch befreit, ausgeschmolzen und durch ein Faltenfilter oder durch Baumwolle in der Wärme klar filtrirt. Es ist zu bestimmen:

1. die Reichert-Meissl'sche Zahl, und zwar sowohl nach der bisher üblichen Methode als auch nach der von Karsch (Chem.-Ztg. 1896. No. 62) unter Anwendung von Natronlauge und Glycerin (1,26); 2. die Refraction, womöglich mit dem Zeiss'schen Instrument, eventuell in Zeiss'sche Grade umgerechnet; 3. das specifische Gewicht bei 100° resp. der Siedetemperatur des Wassers am betreffenden Orte; 4. die Ranzidität; 5. die Verseifungszahl.

Ueber *kalte Verseifung, Verseifungs- und Reichert-Meissl'sche Zahlen* berichtet Rob. Henriques<sup>2)</sup>. Sämmtliche Glyceride, die sich auf übliche Weise durch Kochen mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Alkali verseifen lassen, konnten schon in der Kälte gespalten werden, falls man alkoholische Natronlauge auf die petrolätherische Lösung der Glyceride unter gewissen näher mitgetheilten Bedingungen einwirken lässt. — Auch bei der *Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl* nimmt Verf. die kalte Verseifung vor. 5 g des Butterfettes werden in einer Porzellanschale mit 25 cc Petroläther und 25 cc etwa 4%ig. alkoholischer Natronlauge über Nacht bedeckt stehen gelassen. Am nächsten Morgen wird die petrolätherische-alkoholische Flüssigkeit rasch auf dem Wasserbade verdampft und das Salzgemisch, zweckmässig unter Bearbeitung mit einem Pistill zur staubigen Trockne gebracht. Das trockne Salzgemisch wird dann in das Destillationsgefäss gebracht und die Schale mit dem zum Lösen vorgeschriebenen Quantum Wasser nachgespült; im

1) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. XXXIV. 418.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 721. 1896, 423; Apoth. Ztg. 1896, No. 3 u. S. 377.



Uebrigen wird wie bekannt verfahren. Bei dem Verfahren der kalten Verseifung wird die Reichert-Meissl'sche Zahl etwas höher gefunden, als bei der gewöhnlich angewendeten Methode der warmen Verseifung. — Bei den Wollfetten hat sich die kalte Verseifung als nicht stichhaltig erwiesen.

Die *Verseifbarkeit und Verseifungszahl flüssiger Fette*; von D. Holde<sup>1)</sup>. Eine Nachprüfung des von Henriques angegebenen Verfahrens an Ricinusöl, Leberthran und Fischthran.

Die Ergebnisse der *Untersuchung von Butter auf fremde Fette mit dem Killing'schen Viscosimeter* hat E. Polenske<sup>2)</sup> in tabellarischer Uebersicht ersichtlich gemacht. Die Auslaufzeiten der Butterfette (13 Proben) differiren um 6,6 Secunden, diejenigen der Magarinefette (19 Proben) um 12,4 Secunden. Hieraus schliesst Verfasser, dass man einem Butterfette mit der Auslaufzeit 3' 14,6" etwa 28 % einer Margarine mit der Auslaufzeit 3' 38,0" zusetzen kann, um die höchste Auslaufzeit eines Butterfettes 3' 21,2" zu erreichen; ferner könnte man dem Margarinefett mit der Auslaufzeit 3' 50,4" etwa 42 % des Butterfettes 3' 21,2" zufügen, um die kleinste Auslaufzeit des Margarinefettes 3' 38,0" zu erreichen. Somit dürfte die beschriebene Methode keinen Werth für die Praxis besitzen.

Neumann-Wender<sup>3)</sup> besprach die *physikalischen Methoden der Butteruntersuchung* und zwar die „*Emulsionsproben*“, sowohl die ältere von Mayer-Wageningen, welche durch Sell eine kritische Nachprüfung erfahren hat, als auch die Methoden neueren Datums, insbesondere jene von Jahr. Von dieser sagt Verfasser: Durch Uebung kann man es wohl dahin bringen, mit einiger Sicherheit eine Verfälschung nachzuweisen, doch glaube ich kaum, dass diese Methoden in der Hand des Laien, für welche sie bestimmt sind, brauchbare Ergebnisse haben würden. Eine etwas stärkere Erwärmung über die Schmelztemperatur kann schon zu Irrthümern Anlass geben. Als sortirende Probe ist sie zu complicirt und wird jedenfalls, sowohl was die Einfachheit des Verfahrens, als auch die Zuverlässigkeit anlangt, von der Schmelzprobe übertroffen.

Ueber die *Emulgirbarkeit von Butter und Margarine, sowie kritische Betrachtungen der auf dem Emulsionsvermögen der Fette begründeten Butterprüfungsmethoden*; von Schaefer<sup>4)</sup>.

Den *Gebrauch des Calorimeters zur Erkennung von Butter und Schmalzfälschungen* prüften E. A. de Schweinitz und J. A. Emery<sup>5)</sup>. Nach den erhaltenen Ergebnissen empfehlen die Verfasser die Ermittlung der Verbrennungswerthe zur Prüfung auf Margarine in Butter.

Der Niederösterreichische Landes - Sanitätsrath

1) Mitth. Techn. Vers.-Anst. Berlin 14; Chem. Centralbl. 1896, 142.

2) Mitth. a. d. Kais. Gesundheitsamt 1895, XII. Bd. Heft. 2.

3) Ztschr. Nahr. Hyg. Waarenk. 1896, X. 85.

4) Milchztg. 1896, I.

5) Journ. Amer. Chim. Soc. XVIII, 174; d. Chem. Ctrbl. 1896, 728.

fasste, wie die Zeitschrift für Nahrungsm.-Untersuchung mittheilt, auf Grund der vom Fachreferenten angestellten eingehenden Versuche sein Gutachten über das *Zeiss'sche Butterrefractometer* in folgenden Sätzen zusammen:

1. Das Butterrefractometer von Zeiss in Jena bildet einen werthvollen Behelf zur Untersuchung von Butter und anderen Fetten und eignet sich vermöge der Einfachheit seiner Handhabung besonders zur Vorprüfung durch die Marktorgane. 2. Dasselbe bietet die Möglichkeit zur raschen Erkennung unzweifelhaft echter und verdächtiger Proben. Bezüglich der letzteren kann jedoch der Beweis der Fälschung nicht durch das Refractometer, sondern nur durch die chemische Untersuchung geliefert werden, daher das Ergebnis der refractometrischen Untersuchung nicht als unbedingt beweiskräftig angesehen werden kann.

In Bezug auf *Butteruntersuchung* sagt B. Fischer<sup>1)</sup>, es habe sich auf's Neue ergeben, dass man Butter niemals auf Grund einer einzigen Methode für gefälscht erklären darf, dass vielmehr eine richtige Beurtheilung sich nur dann ermöglichen lasse, wenn man alle einigermaassen zuverlässigen Methoden heranzieht und dann das Gesamtergebniss aus den verschiedenen Resultaten zur Richtschnur nimmt. Die *Anwendung des Refractometers* ist nur zur Unterscheidung von Butter und Margarine zu empfehlen; handelt es sich um sogen. Mischbutter, so lässt das Instrument meist im Stich. Aber auch für die Ermittlung von Margarine in der Butter braucht man dasselbe nicht nothwendig, da das einfache und billige Köttstorfer'sche Verfahren zur Verfügung steht.

Die *densimetrische Methode der Butteruntersuchung* hat Brullé<sup>2)</sup> auf ihre Verwerthbarkeit geprüft und dabei gefunden, dass man mittelst derselben gute Resultate erzielen kann, wenn dabei einige Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden. Bekanntlich bemühen sich die Fälscher, durch verschiedene fremde Zusätze (Margarine, Milch, Fett und Oel) der minderwerthigen Butter die verlangte Consistenz zu ertheilen, und es gelingt unter gewöhnlichen Verhältnissen selten, derartige Verfälschungen mittels des Densimeters zu ermitteln, da der verhältnissmässig grosse Wassergehalt solcher Mischungen, welcher durch einfaches Schmelzen nicht zur Beobachtung gelangt, das Resultat beeinträchtigt. Brullé empfiehlt desshalb, die zu untersuchende Butter nicht nur zu schmelzen, sondern dieselbe einige Zeit lang auf 100° zu erhitzen und erst nach geeigneter Entfernung etwa vorhandener Farbstoffe und des Caseïns (zu welchem Zwecke er leider keine Methode angibt) die densimetrische Bestimmung vorzunehmen.

*Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Methode Leffmann-Beam.* Um alle Fehlerquellen, insbesondere die der Kohlensäureabsorption auszuschliessen verfährt W. Karsch<sup>3)</sup> wie folgt:

5 g reines filtrirtes Butterfett werden in einem 300 cc fassenden Erlenmeyer-Kolben genau abgewogen, hierzu 20 cc Glycerin-Natron gegeben, der

1) Jahresber. d. städt. Untersuchungsamts in Breslau.

2) Compt. rend. 122. 925.

3) Chem.-Ztg. 1896, 607.

Kolben mit einer mit Kautschukschlauchstücken überzogenen Tiegelszange erfasst und über freier Flamme unter ständigem Umschwenken erhitzt. Hierdurch, wie auch im Nothfall durch zeitweiliges Entfernen von der Flamme wird die stark schäumende Masse leicht am Uebersteigen gehindert. Nach 3–4 Minuten ist die Reaction beendet, das Wasser verdampft, die Flüssigkeit hört auf zu kochen und ist fast vollständig klar. Alsdann fügt man, Anfangs tropfenweise, da sonst leicht Ueberschäumen eintritt, 135 cc destillirtes kohlensäurefreies Wasser zu und nach eingetretener Lösung von etwa erstarrter Seife zwei Stückchen Bimstein und 5 cc Schwefelsäurelösung. Zur Herstellung des Glycerin-Natrons löst man 100 g NaOH in 100 g destillirtem Wasser. Von dieser Lösung werden 20 cc mit reinem conc. Glycerin gemischt. Von der Schwefelsäurelösung enthalten 100 cc 20 cc conc. Schwefelsäure.

Verf. bevorzugt diese Glycerin-Natron-Methode wegen ihrer Einfachheit und Bequemlichkeit.

Auf Grund der schon von Gantter beschriebenen Farbenveränderungen beim Behandeln von Butter mit kalter concentrirter Schwefelsäure giebt M. Vogtherr<sup>1)</sup> folgende *Vorprüfungsmethode an, um zu entscheiden, ob eine Butter rein oder der Fälschung verdächtig ist.*

1. 5 g Butter (oder Fettsubstanz) werden mit 10 cc concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,835) in einer Porcellanschale übergossen, gut verrührt, bis (eventuell nach Zusatz von 1–2 Tropfen Wasser) die Masse geschmolzen ist; dann wird unter Hin- und Herbewegen über kleiner Flamme die Masse vorsichtig erwärmt. Enthält die Butter Kochsalz, so schäumt die Masse unter Salzsäureentwicklung. Nachdem der Schaum fast verschwunden ist, tritt Bildung von schwefliger Säure ein durch Reduction der Schwefelsäure, durch Glycerin u. s. f. Sowie nun schweflige Säure durch Geruch und leichtes Aufschäumen erkannt wird, entfernt man vom Feuer und lässt das Gemisch erkalten. Auf der Fettmasse sammelt sich dann ein leichter Schaum, dieser ist bei reiner Butter zuerst rosenroth, die Butter selbst nimmt die Farbe des Kirschsafte an. Margarine braunroth in verschiedenen Tönen, der Schaum hellbraun. Schweineschmalz färbt sich gelbbraun, der Schaum gelb. Bei Gemischen von Butter und Margarine oder Schmalz verändert sich zunächst die schöne Kirschfarbe der Butterreaction, was man durch Neigen der Schale auf dem weissen Boden derselben leicht und gut erkennen kann; sie wird schmutzig braun-violett und zwar um so tiefer braun, je mehr fremdes Fett vorliegt. Bayerische Schmalzbutter und über freiem Feuer geschmolzene Molkereibutter geben keine violette, sondern eine braune Farbe. (Demnach lässt die Reaction hier im Stich. D. Ref.)

2. Hat die Mischung etwa eine Stunde gestanden und ist vollkommen erkaltet, so setzt man 20 cc Wasser zu und rührt mit dem Glasstabe  $\frac{1}{2}$  Minute rasch durcheinander. Bei reiner Butter haben die abgeschiedenen Fettsäuren eine grüne Farbe und flockige Beschaffenheit. Meist schmelzen sie hierbei vollständig zu einer dunkelgrünen, allmählich erstarrenden, stark nach flüchtigen Buttersäuren riechenden Flüssigkeit. Margarine scheidet eine hellbraune Fettsäure ab. Diese zeigt weniger Geruch, erstarrt ziemlich rasch. Gemische von Butter und Margarine halten die Mitte.

Schweineschmalz, selbst ausgelassenes Radbruchfett, amerikanisches Speckfett verhalten sich den Reactionen gegenüber gleich. Schwefelsäure färbt gelb wie reine Butter, beim Erhitzen braungelb mit gelbem Schaum. Gänsefett wird durch Schwefelsäure rothgelb; die Fettsäuren bilden eine bräunlich-weiße Masse, welche bald violett wird. Rindstalg wird gelbbraun, heller als Schmalz.

Verf. empfiehlt seine Methode als polizeiliche Marktcontrole.

1) Pharm. Centrbl. 1896, 560.

Ein von L. Herlant<sup>1)</sup> angegebenes *Verfahren für die Analyse von Butter, Fett und Oele* ist auf das Maass des elektrischen Leitungsvermögens der Kaliseifenlösung des zu untersuchenden Fettes gegründet. Die Verseifung soll mit bestimmten und immer gleichen Mengen der Fette und Kali ausgeführt werden. Die Lösungen sollen immer denselben Verdünnungsgrad haben und die Temperatur gleich sein. Das Leitungsvermögen der Seifenlösung vergrössert oder vermindert sich, je nachdem das Fett mehr oder weniger Fettsäuren mit hohen Moleculargewichten enthält, denn unter diesen Bedingungen enthalten die Lösungen mehr oder weniger freies Kali. Nun hat aber dieses Kali ein sehr starkes Leitungsvermögen, während das der Kalisalze der Fettsäuren schwach ist. Butter besitzt ein elektrisches Leitungsvermögen von 0,006457 — 0,006507 und Margarine von 0,008221 — 0,008489. Das Verfahren kann auch zur Oelprüfung angewendet werden.

Zur Unterscheidung von *Kunst- und Naturbutter* wurde von C. Aschmann<sup>2)</sup> folgendes Verfahren vorgeschlagen:

5 g klares Butterfett werden in einer Porzellanschale nach Zusatz von 10 cc 95 %igen Alkohols und 2 cc 50 %iger Kalilauge in üblicher Weise verseift. Die Seife wird dann auf dem Wasserbade in ungefähr 150 cc Wasser gelöst. Die Lösung giesst man in eine Flasche von 300 cc Inhalt, welche auf 200 cc graduirt ist. Nach dem Erkalten setzt man 4 cc verdünnter Schwefelsäure (50 g concentrirte Schwefelsäure und 150 g Wasser) hinzu und füllt mit Wasser bis zum 200 cc-Strich auf. Dann giebt man 60 cc Aether zu, verschliesst die Flasche mit einem Korkstopfen, schüttelt kräftig und stellt die Flasche 5 Minuten in Wasser von 15°. Das Schütteln wiederholt man 2 bis 3 Mal. Der Aether scheidet sich rasch und vollkommen ab; er enthält die freien Fettsäuren in Lösung.

Andererseits stellt man eine Kochsalzlösung von 1,175 spec. Gew. dar (300 g Salz in 1 Liter Wasser). 30 cc dieser Lösung giesst man in eine 40 cm lange Glasröhre, fügt 8 cc  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge hinzu und endlich 2 cc der ätherischen Fettsäurelösung. Die Glasröhre wird dann mit einem Stopfen dicht verschlossen, stark hin und her geschüttelt und in Wasser von 15° gestellt. Nach 1—2 Stunden hat sich der Aether vollständig angesammelt; er ist aber nicht klar, sondern es hat sich in demselben ein Niederschlag abgesetzt, der weder in Salzwasser noch in Aether löslich ist. Er ist bei reiner Naturbutter etwa 20 bis 25 mm, bei Margarine 60 bis 70 mm, in manchen Fällen ist sogar die ganze Aetherschicht damit erfüllt.

Das Wesen dieser Methode hat Aehnlichkeit mit der Destillationsmethode von Reichert-Meissl, indem das Salzwasser diejenigen Seifen auflöst, welche das Kali mit den Säuren von niedrigstem Kohlenstoffgehalt gebildet hat. Weitere Versuche sollen die Verwendung dieser Methode zu quantitativen Bestimmungen feststellen.

Eine *neue Methode der Butterprüfung*, welche sowohl eine Verfälschung der Butter zu erkennen gestattet, als auch gleichzeitig den Wassergehalt der Butter zu bestimmen ermöglicht,

1) Chem. Ztg. XX. 440.

2) Ebenda 1896, 728.

gründet Weiss<sup>1)</sup> auf die Beobachtung, dass in einer Mischung von Aether und Weingeist die Fette bei sehr verschiedener Temperatur sich lösen und dass die in der Wärme klaren Lösungen während der Abkühlung sich bei einer Temperatur trüben die sehr scharf begrenzt ist und die für jede Fettgattung einen ganz bestimmten Werth hat. Das Butterfett hat den niedrigsten „Trübungspunkt“.

H. Beckurts und H. Heiler<sup>2)</sup> bestätigen die Ansicht Hefelmann's und Anderer, nach der die *Koettstorfer'sche Verseifungszahl* als Merkmal der Reinheit der Butter den Vorzug vor der Reichert-Meissl'schen Methode und der Jodzahl verdiene, weil die Schwankungen der ersteren bei gleichmässiger Ausführung innerhalb engerer Grenzen liegen und weil die Ausführung des Verfahrens eine schnellere ist. Auch Heiler und Beckurts sprechen der Verwendung von Hartglas das Wort. Sie empfehlen folgendes Verfahren:

In einem 300 cc-Kolben von Jenenser Glas werden 1,5 g Butterfett zunächst in 25 cc neutralem Aether gelöst und mit 25 cc  $\frac{1}{2}$ -Normal-Kali versetzt. Darauf wird der Kolben auf einem 80—90° warmen Wasserbad erwärmt. Nach 10—15 Minuten ist eine klare Seifenlösung entstanden, zu der 50 cc heissen 90 %igen Alkohols zugefügt werden, worauf man mit  $\frac{1}{2}$ -Normal-Salzsäure zurücktitirt. Parallelbestimmungen differiren nur um 0,3—0,5 mg Kalilauge. Jenenser Kolben nahmen nur um 1 mg bei einer Verseifung ab, während bei Verseifung mit absoluter alkoholischer Normal-Kalilauge häufig Differenzen von 2—4 mg Kalilösung beobachtet wurden. Die beim Verseifen mit ätheralkoholischer Kalilösung erhaltenen Koettstorfer'schen Zahlen lagen häufig um 2—3 niedriger, als die mit absoluter alkoholischer Kalilösung bestimmten.

Auf Grund eines sehr umfassenden Untersuchungsmateriales sprach F. Stohmann<sup>3)</sup> seine Ueberzeugung dahin aus, dass wir bislang weder über eine chemische, noch über eine physikalische Methode zum *Nachweis der Butterfälschung* verfügen, die allen Anforderungen entspricht und durch die es ermöglicht wird, einen vorgenommenen Betrug mit Sicherheit nachzuweisen, die aber auch zugleich jede ungerechte Bestrafung ebenso sicher zu verhindern vermag. Es sei deshalb zu beklagen, dass in dem Gesetzentwurfe das einfachste und zuverlässigste Verfahren, durch welches jeder Unredlichkeit mit Sicherheit vorgebeugt werden oder durch welches eine solche auf untrügliche Weise entdeckt werden kann, keine Beachtung gefunden hat — nämlich der Vorschlag Soxhlet's der Phenolphthaleinfärbung.

Zum *Phenolphthalein-Zusatz zur Margarine*<sup>4)</sup>. Die Margarine-commission des Reichstages hat die Bestimmung, dass zu je 100 kg Margarine 1 g Phenolphthalein zuzusetzen ist, in zweiter Lesung angenommen. Zu diesem Zwecke wurde ein Gutachten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes gefordert, welches sich über die Möglichkeit äussert, das Phenolphthalein aus der Margarine aus-

1) Milchztg. XXV. 221; Referat in Apoth. Ztg. 1896, No. 38.

2) Apoth. Ztg. 1896, 447.

3) Milchztg. 1896, No. 37.

4) Milchztg. 1892, 131.

zuwaschen. Der angeführte Artikel reiht dieses Gutachten an zwei aus der Feder Soxhlet's stammende an, da die darin niedergelegten Ansichten zur Klärung der Sachlage von entscheidender Bedeutung sind. Das zur Kennzeichnung der Margarine dienende Phenolphthalein — sagt Soxhlet — darf nicht der fertigen Margarine zugesetzt werden, der Zusatz muss vor oder bei der Bereitung der Emulsion erfolgen, oder es muss die erforderliche Menge Phenolphthalein in dem geschmolzenen Fett gelöst werden. Der Zusatz kann auf zweierlei Weise bewirkt werden, wie das des Näheren ausgeführt wird.

Schliesslich empfiehlt Soxhlet im Hinblick auf die neuerdings zur Sicherheit erwiesene gänzliche Unschädlichkeit des Phenolphthaleins 2 g auf 100 kg verarbeiteten Fettes zu verwenden. Im Anschluss hieran wurden die im Kaiserlichen Gesundheitsamt angestellten Versuche über die Einverleibung des Phenolphthaleins in die Margarine besprochen. — In einem weiteren Gutachten an den Bund der Landwirthe begründet Soxhlet seine Ansicht, nach welcher das Auswaschen des Phenolphthaleins aus fertiger Margarine praktisch als undurchführbar zu bezeichnen ist.

*Technische Erläuterungen zu dem Entwurfe eines Gesetzes betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersmitteln.* Berichterstatte: Karl Windisch<sup>1)</sup>.

Das Kaiserliche Gesundheitsamt und die Margarinefrage; von Sch.<sup>2)</sup>.

Sehr beachtlich sind die Ausführungen von B. Fischer<sup>3)</sup> zu der Frage „Margarine gegen Butter“.

*Geschmacksfehler der Butter.* Du Roi<sup>4)</sup> machte Mittheilung über eine in der Golssener Molkerei angestellte Beobachtung, wonach durch Entrahmen der Milch sofort nach dem Melken der dem Product anhaftende Geschmack nach Kohlrüben (*Brassica Napus rapifera*) beseitigt werden kann. — Nach Schimmelmänn<sup>5)</sup> wird der Rübensgeschmack beseitigt, wenn die Milch kuhwarm centrifugirt und der Rahm sofort wieder abgekühlt wird.

*Die Beziehung von Reinculturen zu Säure, Geschmack und Aroma der Butter;* von H. W. Conn<sup>6)</sup>. Verf. hat Untersuchungen mit 55 Bakterienarten, die aus hervorragenden Milchwirthschaften stammten, angestellt und ist zu theilweise unerwarteten Ergebnissen gelangt.

Nach Mittheilung der dänischen Fachschrift „Molkereitende vom 6. Sept. 1895“ wurde die Ursache der schlechten Beschaffenheit einer Butter in der Verwendung eines sehr kalkreichen Wassers bei der Butterbereitung gefunden. Der Kalk verwandelte die Butter bei längerem Stehen von innen und aussen in eine seifenartige Masse. Sobald das Wasser einer neuen Wasserleitung verwendet wurde, war der Missstand gehoben.

*Versuche über den Verlust ranziger Butter an freier Säure beim Erhitzen und Waschen* hat K. Farnsteiner<sup>7)</sup> zur Beantwortung der Fragen angestellt, ob der Gehalt der Butter an freien

1) Arb. a. d. Kais. Ges. Amt XII. Heft 3; Apoth. Ztg. 1896, No. 39. 41 u. 42. 2) Milchztg. 1896, 377. 3) Jahresber. des städt. Untersuchungsamts in Breslau.

4) Ztschr. Fleisch- u. Milchbyg. VI. 225. 5) Molkereiztg. Berlin 1896, No. 17. 6) Ctrbl. Bakt. 1896. II. Abth.

2. 409; nach Chem. Ztg. XX. 247. 7) Forschungsber. Lebensm. u. s. w. 1896, 84.

Fettsäuren beim Braten oder Backen abnimmt, und ob ferner einer Butter durch Waschen mit Leitungswasser wesentliche Mengen von freien Säuren entzogen werden können. Die Bestimmung des Säuregrades erfolgte durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Natronlauge von 5–10 g Butterfett gelöst in 50 cc eines neutralen Gemisches gleicher Theile Aether-Alkohol. Die Versuche ergaben, dass der Verlust ranzigen Butterfettes an freier Säure beim Braten oder Backen geringer ist als ein Fünftel der ursprünglich vorhandenen Menge freier Säure und, dass die Einbusse an freier Säure durch Waschen mit Wasser eine sehr geringe ist.

Ein neues Verfahren zum Nachweise von Borax in Buttergründen Planchon und Vuaflart<sup>1)</sup> auf die Blaufärbung der Boraxschmelze durch Kupfersalze.

20 g Butter werden in einer Porzellanschale geschmolzen, in 10 cc Petroläther gelöst und darauf in ein Rohr gebracht, das an seinem unteren Theile einen Glashahn trägt. Die Schale wird mit 10 cc Petroläther, dann 2–3mal mit lauem Wasser ausgespült. Nach dem Schütteln lässt man absetzen, bringt die wässrige Schicht in eine Platinschale, dampft ein, versacht unter Zusatz von 0,5 g reiner Pottasche und fügt zu dem schmelzenden Inhalt eine geringe Menge geglühten Kupferoxydes hinzu. Bei Gegenwart von Borax ist die Masse nach dem Erkalten blau gefärbt. Reine Buttersorten so behandelt, geben eine graue bis grau-röthliche Masse.

Man erhält nach obigem Verfahren noch eine deutliche Blaufärbung bei 2% Borax in der Butter, bei 1% ist die Reaction zwar nicht immer wahrnehmbar, aber auch in diesem Falle tritt doch eine gewisse Verfärbung der Schmelze ein. Das Verfahren lässt nicht im Stiche, wenn die Butter gesalzen ist. Es ist auch für Wein, Bier, Milch verwendbar; in letzterer war es nur möglich 0,4 g Borax in 5,00 cc aufzufinden. Die Reaction wird bei der Untersuchung von Wein oft durch die Anwesenheit von Mangan in der Weinasche gestört.

*Butterfärbung.* In Luzern wurden einige Proben frischer Butter untersucht, die tiefgelb aussahen. Die Anwesenheit eines fremden Farbstoffs konnte nicht erwiesen werden. Die Ursache lag im Reichthum des Futters an Löwenzahn und Hahnenfuss<sup>2)</sup>.

Die chemische Untersuchung einer Margarinefarbe hat E. Polenske<sup>3)</sup> ausgeführt. Die Farbe entstammte einer deutschen Margarinefabrik und stellte ein tief gelblichroth gefärbtes, klares verseifbares Oel dar. An wässrige Lösungen der ätzenden und kohlensauen Alkalien gab das in Aether gelöste Oel beim Schütteln keinen Farbstoff ab, wohl aber an verdünnte Säuren. Er wurde als Anilin-azo-Dimethylanilin (Buttergelb) angesprochen, Orlean- oder Curcumafarbstoff fehlten. Das Oel enthielt ca. 3% des Farbstoffes.

Ueber die Bestimmung der Buttersäure; von H. Willcox<sup>4)</sup>. Verf. stellte durch Versuche fest, dass buttersaures Baryum beim Erhitzen über 100° an Gewicht verliert, dass es hingegen bei 80° bis zum constanten Gewicht getrocknet werden kann. Er weist darauf hin, dass bei Bestimmung eines Gemisches von Fettsäuren die Salzfraktionen, welche Buttersäure enthalten, nicht bei einer 80° übersteigenden Temperatur getrocknet werden dürfen, da sonst Verluste eintreten.

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, 4..

1078.  
1895, 2213.

8) Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt 1895, 548.

2) Chem. Ztg. 1895,

4) Chem. Ztg.

Ueber zwei Buttersäuren producirende Bakterien: von W. Kedrowsky<sup>1)</sup>.

Untersuchung über die Verdaulichkeit der Cocosbutter und der Kuhbutter; von Bourot und Ferdinand Jean<sup>2)</sup>. Es ergab sich, dass die Cocosbutter zu 98% verdaut wurde, gleichzeitig nahm der Mann, mit welchem der Versuch ausgeführt wurde, innerhalb der Versuchsperiode um 1 kg zu. In einer zweiten Versuchsreihe wurden mit Kuhbutter analoge Versuche angestellt und für diese eine Verdaulichkeit von 95,8% und eine Gewichtsvermehrung von ebenfalls 1 kg ermittelt.

Nach einem Berichte aus Australien in l'Industrie Laitière vom 1. März 1896 von E. Bosselin ist dort ein neues Verfahren zur Verpackung und Conservirung von Butter erfunden worden. Die Butter wird in eine aus Glasplatten, die durch Papierstreifen zusammengehalten werden, hergestellte Umhüllung verpackt. Diese wird ganz mit Gyps überzogen und in eigens zu diesem Zweck hergestelltes Papier eingehüllt<sup>3)</sup>.

Nach einem neuen Butter-Conservirungs-Verfahren von Schach und Backhaus<sup>4)</sup> wird der Butter 10% Salz in zwei Gaben von je 5% zugesetzt, dann wird sie geschmolzen und in luftdichten Gefässen aufbewahrt. Die so sterilisirte Butter hält sich ausgezeichnet. Wenn nun die Butter zu angemessener Zeit an den Markt gebracht werden solle, so werde sie in einem Emulsionsapparat wieder in Magermilch emulgirt, und die wieder hergestellte fette Milch von Neuem gebuttert. Das so entstandene Product sei der frischen Butter vollständig gleichwerthig. Der Verlust, der durch das Einschmelzen der Butter entstehe, werde durch die Aufnahme von Milchtheilen bei dem neuen Buttern wieder ausgeglichen, und die Kosten seien gering. — Im „Sprechsaal“ der Milchzeitung No. 11 vertheidigt Schach die in der Ausschußsitzung des deutschen Milchwirth-Vereines vom 17. Februar 1896 von Graeff, Vieth, Kreiss und Otto dem Verfahren gemachten Einwürfe.

Analyse von Butter aus Chiva und Samarkand veröffentlichte J. A. Akunjan<sup>5)</sup>. Trotz der niedrigen Reichert-Meißl'schen Zahlen konnten nur zwei Proben der Butter von Samarkand zu Bedenken Anlass geben, die übrigen Butterproben waren zweifellos unverfälscht.

### Fette und Oele.

Beiträge zur Kenntniss der Knochenmarkfette; von J. Zink<sup>6)</sup>.

Die Zahl 280 als Molekulargewicht für die Fettsäuren der meisten Fette und Oele kann als hinlänglich genau angesehen werden, zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen der im Cocosnussöl enthaltenen Fettsäuren haben Schwankungen von 205–240 ergeben. Bei über 50 Proben Cocosnussöl wurde von Wm. Woltke<sup>7)</sup> als niedrigstes Molekulargewicht 205 und als höchstes 239,5 ermittelt; der geringste Gehalt an freien Fettsäuren betrug 1,05%, der höchste 8,6%.

Beiträge zur Kenntniss des Ranzigwerdens der Fette; von E. Spaeth<sup>8)</sup>. Die Arbeit gipfelt in folgenden Schlüsselsätzen:

I. Beim Ranzigwerden der Fette (Schweifett), das als ein Oxydationsvorgang, verursacht vor Allem durch die Einwirkung des Lichtes und des atmosphärischen Sauerstoffes, aufzufassen ist, werden vor Allem die ungesättigten Fettsäuren (Oelsäure) unter hauptsächlichlicher Bildung von Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalte angegriffen, ferner entstehen auch aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren.

1) Zeitschr. f. Hyg. XVI, 495. 2) C. r. de l'Acad. des sciences 128, 587. 3) Milchztg. 1896, XXV, 170. 4) Ebenda 138. 5) Chem. Ztg. 1896, 299. 6) Forschungsber. 1896, 441. 7) Chem. Ztg. 1896, 480. 8) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 471.



II. Mit dem Fortschreiten der Oxydation, der Bildung von freien Säuren, erfahren die flüchtigen Säuren eine sehr starke Vermehrung.

III. An den entstehenden freien Fettsäuren nehmen sämtliche Säuren Antheil.

IV. Mit der Zunahme der Oxydation der Fette nimmt das Absorptionsvermögen der Fette sowohl wie der daraus hergestellten flüssigen Antheile der Fettsäuren für Jod (die Jodzahl) in entsprechendem Maasse ab, welche Abnahme durch eine Oxydation und Zersetzung der ungesättigten Fettsäuren und durch eine Polymerisation bewirkt wird; derartige oxydirte Fette zeigen im Refractometer eine wesentlich höhere Ablenkung, als normale Fette; die Erhöhung der Ablenkung ist jedenfalls auf die Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen.

V. Ranzig gewordene Fette zeigen im Allgemeinen einen höheren Schmelzpunct, als die frischen Fette.

Einen Vortrag über die *Ranzidität der Fette* hielt E. Marx im Chemischen Klub in Erfurt am 9. October 1896.

Eine *neue Methode zur Bestimmung der Ranzidität der Fette mit Ausnahme der Butter* hat A. Scala<sup>1)</sup> angegeben. Verfasser bestimmt bei Schweinefett, Olivenöl und bei den Rückständen der Margarinefabrikation die gesammten flüchtigen Fettsäuren nach der Methode Reichert-Meissl-Wollny und die freien flüchtigen Fettsäuren nach derselben Methode unter Weglassung der Verseifung. Dabei ergibt sich, dass die verschiedenen Fette im frischen Zustande gar keine flüchtigen im Wasser löslichen Fettsäuren enthalten. Schon nach 15 Tagen, während welcher solche Fette der Sonne ausgesetzt sind, findet man flüchtige Fettsäuren zu einer Zeit, wo man die Ranzidität noch nicht schmecken kann. Verfasser nennt demnach ein Fett ranzig, wenn es flüchtige Fettsäuren enthält, und will ein Fett, welches ranzig ist, für nicht mehr geniessbar erklärt wissen, wenn 5 g desselben soviel total flüchtige Fettsäuren enthalten, als 2 cc  $\frac{1}{10}$  Normal-KOH entsprechen.

Die *Bestimmung der festen Fette in künstlichen Gemischen vegetabilischer und animalischer Fette und Oele* führt J. H. Wainwright<sup>2)</sup> wie folgt aus:

Man erhitzt 150 g der Probe im Becherglase im siedenden Wasserbade bis zum vollständigen Schmelzen, wobei das Wasser wenigstens 1 Stunde sieden soll, und lässt dann, ohne das Becherglas aus dem Wasserbade zu nehmen, bis auf 20–25° abkühlen, dann lässt man 12 Stunden an einem warmen Orte zum Krystallisiren der festen Fette stehen. Alsdann rührt man den Inhalt des Becherglases um und wägt 50 g der Masse in einen doppelten Flanellbeutel, den man in einer kleinen Schraubenpresse so gelinde wie möglich nach und nach auspresst. Das Pressen soll wenigstens eine Stunde dauern. Der Stearinkuchen wird dann zurückgewogen. Künstliche Gemische aus Oleostearin, Baumwollsaamenöl und Schweinefett lieferten befriedigende Werthe, die nur um 1% zu niedrig ausfielen.

Ein von W. Wiley<sup>3)</sup> angegebenes Verfahren zur *Bestimmung der Bromirungswärme von Oelen* ist dem bekannten Maumené'schen Verfahren nachgebildet, bei welchem der Erhitzungsgrad der Oele beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt wird, und

1) Staz. sper. agr. ital. 28, 738.  
259. 3) Ebenda 18, 378.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. III,

lehnt sich in gewisser Beziehung auch an das Verfahren der Bromzahlbestimmung nach Hohner und Mitchel an.

Folgende *neue Methode der Schmelzpunktbestimmung* hat van Ledden-Hulsebosch<sup>1)</sup> in einem Falle, bei welchem Mangel an Untersuchungsmaterial eingetreten war — es handelte sich um Stearinflecke auf Tuch — angewendet:

Einige Partikelchen des Materiales wurden auf ein kleines Schälchen aus Aluminiumblech geschüttet und dieses auf der Oberfläche des Wassers in einem Becherglase, das auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt wurde, schwimmen gelassen. Ein empfindliches Thermometer mit grossem Quecksilberbehälter tauchte in die oberen Schichten des Wassers im Becherglase, während die weissen Stäubchen in dem Aluminiumschälchen und die Quecksilbersäule mit einer grossen Handlupe beobachtet wurden. In dem Augenblicke, in welchem die weissen, undurchsichtigen Stäubchen glänzend und durchsichtig wurden, wurde die Temperatur abgelesen. Controlversuche im Capillarrohr ergaben genau übereinstimmende Zahlen.

Zur *Verbesserung der Arbeitsweise beim Gebrauch des einfachen Englerschen Viskosimeters*; von Richard Kissling<sup>2)</sup>.

Die *Bestimmung des specifischen Gewichts bei 100°* liefert werthvolle Anhaltspunkte für die *Beurtheilung der Fette und deren Verfälschungsmittel*. Evers<sup>3)</sup> bestimmte die specifischen Gewichte derartiger Arzneimittel und deren Verfälschungsmittel bei 100° wie folgt:

Cera alba . . . . .	0,832—0,835
„ flava . . . . .	0,845—0,847
Cetaceum . . . . .	0,839—0,842
Oleum Cacao . . . . .	0,890—0,891
„ Nucistae . . . . .	0,901—0,904
Paraffin. sol. D. A. III . . . . .	0,790—0,792
„ Schmelzpunkt 62° . . . . .	0,781—0,786
„ „ 54—55° . . . . .	0,774—0,776
Sebum ovile (selbst ausgelassen) . . . . .	0,889—0,891
Adeps suillus . . . . .	0,891—0,893
Styrax liquidus depurat. . . . .	1,109—1,114
Balsam. Nucistae (selbst bereit.) . . . . .	0,895—0,896
Unguentum Paraffini (selbst bereit.) . . . . .	0,844—0,846
Vaselina alba (käufliche) . . . . .	0,830—0,832
Carnaubawachs . . . . .	0,797—0,798
Ceresin . . . . .	0,791—0,794
Cera Japonica . . . . .	0,909—0,910
Rindertalg (selbst ausgelassen) . . . . .	0,890—0,891
Stearinmasse . . . . .	0,860—0,862

Entgegen den Forderungen des Arzneibuches wurde laut vorstehender Tabelle das specifische Gewicht des gelben Waxes höher als das des weissen Waxes gefunden. Stearinsäure, japanisches Wachs und Hammeltalg erhöhen das specifische Gewicht des Waxes, während Ceresin, Carnaubawachs und Paraffin dasselbe erniedrigen. Verfälschungen von Cetaceum sind nicht wahrscheinlich; Stearinsäure erhöht das specifische Gewicht, während Paraffin und Ceresin dasselbe erniedrigen. — Alle bekannten Ver-

1) Pharm. Centralh. 1896, 231. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1896, 601; Apoth. Ztg. 1896, No. 89. 3) Pharm. Ztg. 1896, 737.

fälschungsmittel erniedrigen das specifische Gewicht von Oleum Cacao. — Rinder- und Hammeltalg erniedrigen das specifische Gewicht von Oleum Nucistae. Bei Verwendung von altem Hammeltalg lässt jedoch die specifische Gewichtsprobe im Stiche. — Die nicht officinellen Paraffine haben ein niedrigeres specifisches Gewicht. Das letztere steht, wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, in directem Verhältniss zum Schmelzpunkte der Paraffine. — E. Dieterich erhielt für Hammel- und Rindertalg bei 100° erheblich niedrigere Zahlen als Evers. Letzterer beobachtete, dass das specifische Gewicht des Hammeltalgs durch längeres Aufbewahren sich erhöht. — Ein reines, amerikanisches Schweineschmalz hatte bei 100° 0,894 specifisches Gewicht. — Ein unvorschriftsmässig bereitetes Balsamum Nucistae, besonders ein solches mit einem geringeren Gehalte an Muskatbutter, hat ein niedrigeres specifisches Gewicht. Eine Verfälschung mit altem Hammeltalg lässt sich jedoch durch die specifische Gewichtsprobe nicht feststellen. — Eine mit niedriger schmelzendem Paraffin hergestellte Paraffinsalbe, sowie die käufliche weisse Vaseline haben ein niedrigeres specifisches Gewicht. Soll festgestellt werden, ob Unguentum acidi borici, Unguent. Cerussae und ähnliche Salben mit der officinellen Paraffinsalbe hergestellt sind, so werden dieselben auf dem Wasserbade geschmolzen, durch Heisswassertrichter filtrirt und dann mit der Spindel geprüft. — Evers hat durch Ephraim Greiner in Stützerbach (Thüringen) geeignete Aräometer herstellen lassen.

Die *Emulgirprobe zum Identitätsnachweis der Oele* besteht nach E. Dieterich<sup>1)</sup> darin, dass man in einem graduirten Glascylinder, welcher 20—25 cc fasst, mischt a) zur Kalkprobe: 4 cc Oel, 6 cc Kalkwasser, b) zur Ammoniakprobe: 4 cc Oel, 6 cc Ammoniakflüssigkeit (10 %). Man schüttelt beide Cylinder gut um und lässt sie eine Stunde ruhig stehen. Bildet sich eine weissliche Emulsion, die bleibend ist, und tritt keine Trennung ein, so liegt Arachis- oder Olivenöl vor. Hat sich dagegen die wässrige Flüssigkeit abgeschieden und sich auf der Oberfläche eine trübe Oelschicht, vielleicht zum Theil noch emulgirt, gebildet, so liegt Cotton-, Sesam- oder Ricinusöl vor. Bei der Ammoniakprobe hat man zu beobachten, wenn sich eine dauernde Emulsion gebildet hat, ob diese dünnflüssig ist wie Milch oder dick wie schwer fließender saurerer Rahm. Arachisöl giebt mit Ammoniak eine dünnflüssige, mit Olivenöl dagegen eine dickflüssige Verbindung, während Ricinus-, Sesam- oder Cottonöl, die eigentlich nicht mehr in Betracht kommen, mit Ammoniak keine Emulsion liefern. Als Identitätsreaction liefert die Emulgirprobe befriedigende Ergebnisse.

W. Bishop<sup>2)</sup> gelang es, ein allgemein anwendbares Ver-

1) Helfenberger Annalen 1896, 54. 2) Journ. Pharm. Chim. [6]. 3. 55—61. Labor. von Riche, im Ministerium des Handels und der Industrie; nach Chem. Centralbl. 1896, I, 527.

*fahren zur Bestimmung des Oxydationsgrades der Oele* (maximale Gewichtszunahme auf 100 Th. ursprünglicher Substanz) auszuarbeiten unter Anwendung von gefällter und calcinirter Kieselsäure als Substanz und harzsaurem Manganoxydul als beschleunigender Sauerstoffüberträger. Zum Oel (5–10 g) setzt man 2% Manganresinat, welches man im Dampfbade löst. Nach etwa 10 Minuten lässt man erkalten und träufelt hierauf das Oel auf  $\text{SiO}_2$ , so dass auf 1 g Pulver möglichst genau 1,02 g getrocknetes Oel kommt. Man erhitzt zwischen 17 und 28°, keinesfalls über 30° (bei nicht trocknenden Oelen) unter öfterem Umrühren 6 Stunden, 16 Stunden, 24 Stunden u. s. f. und wägt dann. Die Gewichtszunahme wird mit 100 multiplicirt. Es zeigt sich dann, 1. dass trocknende Oele das Maximum der Sauerstoffaufnahme schneller erreichen, als nichttrocknende; 2. dass letztere wenig Sauerstoff aufnehmen; 3. dass es möglich ist, die Verfälschung trocknender Oele mit Harzöl und Mineralöl und der nichttrocknenden mit trocknenden zu erkennen. Den Oxydationsgrad empfiehlt Verf., weil einfacher und billiger, statt der Jodzahl zu bestimmen. Bei Schmalz und anderen Fetten wird man die Bestimmung wohl besser mit den nach Halphen isolirten flüssigen Fettsäuren ausführen. Nachstehend die vom Verfasser für einige Oele ermittelten Oxydationsgrade (im Mittel):

Leinöl, Frankreich 17,05, Leinöl, La Plata 15,20, Hanföl 14,40, Nelkenöl 14,20, Steinnussöl 18,70, Cottonöl, entmargarinisirt 9,45, Cottonöl 8,60, Sesamöl, Senegal 8,70, Sesamöl, Indien 7,40, Arachisöl, Afrika 6,70, Arachisöl, weiss 6,50, Colzaöl, Frankreich —, Colzaöl, Indien 5,85, Olivenöl —.

Die *kritische Temperatur der Flüssigkeiten und eine neue Methode zur Bestimmung der Identität der Fette, Oele etc.*; von Alex. von Asbóth<sup>1)</sup>. Verf. prüfte das Crismer'sche Verfahren an notorisch reinen Butterproben nach und erhielt bei Verwendung von 90 Vol.-Proc. Alkohol kritische Temperaturen von 111,5–115°, für Kunstbutter 133,0–133,5°. Wenn auch, meint Asbóth, diese Methode eine weitere Aufklärung über die Art der Verfälschung nicht giebt, so ist sie doch wegen ihrer raschen Ausführung wohl verwendbar; ihre Verwendbarkeit zur Prüfung von Talg, Gänse-schmalz, Olivenöl soll Gegenstand einer weiteren Abhandlung sein.

Nach einer späteren Mittheilung von Crismer<sup>2)</sup> kann die Bestimmung, welche früher bei einer Temperatur von 100° und mit einem Alkohol mit 9% Wasser ausgeführt werden sollte, bei einer viel niedrigeren Temperatur stattfinden, wenn man absoluten Alkohol anwendet. Man kann so in einem Wasser- oder Luftbade arbeiten. Da ferner die gebrauchten Mengen Alkohol in grossem Maasse sich verändern können, ohne die kritische Temperatur zu beeinflussen, so kann die Bestimmung in offener Röhre stattfinden; denn die Verdunstung einer kleinen Menge des gebrauchten Alkohols ist nicht zu befürchten, da der Grad derselben sich nicht

1) Chem. Ztg. 1896, 685; Apoth. Ztg. 1896, 717.

2) Chem. Ztg. 1896, 966.

verändert. Verf. giebt die Verbindungen der Ergebnisse beider Methoden und erwähnt auch den Einfluss des Säuregehaltes der Butter auf die kritische Temperatur.

Zur *Beurtheilung von Fetten nach quantitativen Methoden*; von Weiss<sup>1)</sup>.

Weiss<sup>2)</sup> hat eine neue *Methode zur Untersuchung von Fetten — durch Bestimmung der kritischen Temperatur derselben* — veröffentlicht. Die Fette lösen sich fast alle in einer Mischung von Alkohol und Aether bei höherer Temperatur zu klaren Flüssigkeiten auf. Lässt man solche Lösungen aber erkalten, so tritt für jede Fettart bei einer ganz bestimmten Temperatur, die Verfasser als kritische Temperatur bezeichnet, Trübung ein. Wenn man nun für alle Untersuchungen ein und dieselbe Aetherweingeistmischung anwendet, so findet man, dass die Fette und fetten Oele sehr verschiedene kritische Temperaturen aufweisen, sodass sich damit ein Mittel zu deren Charakterisirung bietet. Von allen gebräuchlichen Fettgattungen zeigt Butter die niedrigste kritische Temperatur, wesshalb sich die von Weiss eingehend erläuterte Methode recht gut zur Marktcontrole eignen dürfte, da dieselbe leicht und schnell ausführbar und verhältnissmässig zuverlässig erscheint und man ausserdem gleichzeitig auch den Wassergehalt der Butter bestimmen kann.

Karl Dieterich<sup>3)</sup> hat die von Weiss angegebene Methode nachgeprüft und hierbei die für diesen Zweck von der Firma Böhler in Breslau eigens verfertigten Flaschen, welche ein eingeschliffenes Thermometer besitzen und den Druck einer Alkohol-äthermischung bis 60° aushalten müssen, mit Erfolg benützt. Die Ausführung der Versuchsreihe erfolgte in der Weise, dass nach dem Abwägen von 5 g des zu untersuchenden Fettes und Hinzufügen von 10 cc Alkohol (90 %) und Aether der Bajonettverschluss, der zur Verhinderung der Aetherverdunstung an den Flaschen angebracht ist, noch mit Paraffin bestrichen wurde. Die Erhitzung wurde nur so lange fortgesetzt, bis eben die Lösung erfolgt war. Die Flasche wurde durch Umschwenken unterkühlt, bis die Ausscheidung, welche sich durch die vorher eingetretene Opalescenz und Auftreten von Wolken in der Flüssigkeit anzeigt, mit einem Male erfolgte. Ein ruhiges Hinstellen ist keinesfalls praktisch, da die Ausscheidung nur allmählich und nicht völlig präzise eintritt. Auf Grund der erhaltenen Befunde spricht Verf. dieser Methode, selbst als Identitätsreaction, eine untergeordnete Bedeutung zu, da die Zahlen zu schwankend und — wie Versuche ergeben haben — auch vom Alter des Untersuchungsmaterials abhängig sind. Für Verfälschungen ist diese Methode nur in sehr beschränktem Maasse brauchbar, da sie gerade bei werthvollen Materialien, wie Olivenöl, Ricinusöl, Nussöl, Cacaoöl, Mandelöl, im Stiche lässt und nur dort Unterschiede liefert, wo es sich um minderwerthige.

1) Apoth. Ztg. 1896, 461, 593.

2) Pharm. Ztg. 1896, 268.

3) Pharm. Centralh. 1896, 485.

Materialien handelt; eine Verbesserung der augenblicklich gebräuchlichen Methoden bedeutet das Verfahren von Weiss demnach nicht.

Bei weiteren auf die *Fettsäuren* ausgedehnten Versuchen fand K. Dieterich<sup>1)</sup>, dass bei den Fettsäuren zwischen der Refractometerzahl und Jodzahl einerseits und der kritischen Temperatur andererseits gleiche Beziehungen bestehen, dass nämlich alle grosse Unterschiede zu den correspondirenden unzersetzten Glyceriden zeigen: Während die Jodzahlen der Fettsäuren meist höher als die der respectiven Fette liegen, sinken die Werthe der Refractometerzahl und kritischen Temperatur unter die der Fette. Man ist also durch die Bestimmung der Jod-Refractometerzahl und kritischen Temperatur sowohl der Fette als der aus ihnen hergestellten Fettsäuren in Stand gesetzt, einen maassgebenden Rückschluss auf die Reinheit derselben zu ziehen und empfiehlt es sich, ausser dem Glycerid selbst stets auch die daraus hergestellten Fettsäuren zur Untersuchung heranzuziehen.

*Hübl'sche Jodlösung und ihre Modification durch Waller.* Parallelversuche, welche von K. Dieterich<sup>2)</sup> mit der gewöhnlichen und einer 5% Salzsäure enthaltenden Hübl'schen Jodlösung bei einer grossen Anzahl von verschiedenen Oelen und Fetten unternommen wurden, hatten recht beachtenswerthe Ergebnisse, die für die Anwendung der Waller'schen Jodlösung sprechen würden. — An diese Arbeit Dieterich's, in welcher derselbe als Beweismaterial besonders das Verhalten der verschiedenen *Oelsäuren des Handels* herangezogen hatte, hat sich eine kurze Controverse zwischen dem Verfasser<sup>3)</sup> und R. Hefelmann<sup>4)</sup> angeschlossen. Während Dieterich die Ansicht vertreten hat, dass bei der Beurtheilung der Fette und Oele auch die Heranziehung der Jodrefractometerzahl der aus diesen isolirten freien Fettsäuren vortheilhaft sei, sprach Hefelmann die gegen-theilige Meinung aus.

Eine *Reaction auf Fette und Oele*; von S. Vreven<sup>5)</sup>. Beim Mischen eines Tropfen Oels oder einer geringen Menge von Fett mit etwas Zucker und einem Tropfen conc. Schwefelsäure auf einem Stückchen Porcellan erhält man zunächst gelbe oder braune Färbungen, nach zehn Minuten werden die Ränder des Gemisches rosenroth, und bald zeigt die ganze Masse eine schöne Lilafärbung, welche ziemlich lange anhält. Die zuerst auftretende Bräunung tritt auch ohne Anwendung von Zucker auf. Verf. erhielt die Reaction mit Sesam-, Oliven-, Mandel-, Mohn-, Lein-, Arachis- und Baumwollenöl; Nussöl giebt die Reaction nicht.

*Identitätsreactionen einiger Oele* (Mandelöl, Aprikosenöl,

---

1) Pharm. Centralh. 1896, 644. 2) Pharm. Ztg. 1896, 772; Apoth. Ztg. 1896, 954. 3) Pharm. Ztg. 1896, 796. 4) Pharm. Centralh. 1896, No. 43 u. 44; Pharm. Ztg. 1896, 780. 5) Annal. de Pharm. 1896, II, 1; Apoth. Ztg. 1896, 166.

Arachisöl, Bucheckernöl, Mohnöl, Nussöl, Pfirsichkernöl, Rübol, Sesamöl); von H. Nelis<sup>1)</sup>.

Die *Prüfung der fetten und pyrogenen Oele mittels Solubilitätstitation* haben A. Gawalowski und Alexander Katz<sup>2)</sup> ausgeführt. Die Löslichkeit der fetten und pyrogenen Oele in Alkohol und Aether bezw. Gemischen beider ist verschieden und kann als charakteristisches Kennzeichen für diese dienen. Der Punkt, wo die ätherische Lösung des Oeles auf Zusatz von Alkohol milchig trübe wird und welcher bei Anwendung von Alcannin I nach Gawalowski scharf eingestellt werden kann, bietet eine Handhabe zur Solubilitätstitation des betreffenden Oeles. Zur Titration verwendet man 4 g der ätherischen Oellösung, die mit dem erwähnten Indicator gefärbt ist. Der Alkohol fließt tropfenweise aus einer Bürette zu der Lösung, die man auf schwarzbedrucktes oder schwarz liniertes Papier stellt; im Moment, in dem die Emulsion eintritt (Desolubilitätsmoment), wird die ätherische Lösung rosenroth, trübe, und die Typen bezw. Linien der Unterlage verschwinden. Findet man z. B. für 2,5 g eines Oeles mit 1–2 Tropfen einer ätherischen Lösung von Alcannin I gefärbt und mit Alkohol auf das Volum von 10 cc aufgefüllt, hiervon 4 cc = 1 g mit Alkohol titrirt, den Eintritt des Desolubilitätsmomentes nach einem Verbrauch von Alkohol (95% bei  $t = 15^\circ$ ) von 10,2 cc, so ist das Solubilitätstiter 10,2. Dieses Titer ist in manchen Oelen sehr hoch, bei anderen wieder niedrig. Mineralöle, Theeröle u. a. haben einen sehr niedrigen, Ricinusöl, Olivenkernöl und Harzöl einen sehr hohen Solubilitätsgrad, so dass hier eine Modification des Verfahrens nothwendig ist, auf das Verf. noch in einer ausführlichen Abhandlung zurückkommen wollen. Zur Durchführung der Titration kann man sich wohl eines Titrirkölbchens und einer gewöhnlichen Bürette bedienen, doch empfehlen die Verfasser die Benützung eines von ihnen construirten, bei F. Huggershoff in Leipzig erhältlichen Apparats.

*Charakteristische Reactionen einiger noch wenig bekannter Oele;* von G. de Negri und G. Fabris<sup>3)</sup>. Die Mittheilungen beziehen sich auf Sabadillaöl, Kapoköl, Batiputaöl, Oleum Celosiae, Oleum Lauri indicae, Illipefett, Baumwollsamö l. (Drei der feinsten Handelsmarken von letzterem zeigten sämmtlich die bekannten Reactionen nach Becchi und Millau, woraus zu schliessen ist, dass durch die Raffinirung die Reactionen nicht beeinflusst werden. Schmelzpunct der Fettsäuren  $35-38^\circ$ , Erstarrungspunct  $31-34^\circ$ , Erwärmungstemperatur nach Maumené  $53-54^\circ$ , Jodzahl 108,7 bis 110,3, Verseifungszahl ca. 193).

Zum *Nachweis von Arachisöl* empfahl v. Engelen<sup>4)</sup> das molybdänsaure Natron; in concentrirter Schwefelsäure gelöst, giebt es mit diesem Oele eine stark purpurne Färbung, welche bei

1) Annal. de Pharm. 1896, I; Pharm. Ztg. 1896, 125. 2) Centrbl. f. Nahr.- u. Genussm. Hygiene II, 213; nach Chem. Centrbl. 1896, 451.  
3) Pharm. Post 1896, 117. 4) Chem. Ztg. 1896, 440.

Sesamöl, Mandelöl und Olivenöl nicht zu beobachten ist. Dadurch ist es möglich, einen Zusatz von Arachisöl in diesen Oelen nachzuweisen.

K. Dieterich<sup>1)</sup> prüfte die von van Engelen angegebene Farbenreaction für Arachisöl mit folgenden Ergebnissen nach: Die Reaction tritt in der von ihrem Entdecker angeführten Weise nur bei frischen Arachisölen in- und ausländischen Ursprunges auf. Aeltere Arachisöle verhalten sich wie eine Unzahl anderer Oele, lassen sich also auf obige Art von letzteren nicht unterscheiden. Der Behauptung, dass Mandelöle die rothviolette Farbe nicht geben, widerspricht Verf. und stellt fest, dass das Verhalten gegen molybdänschwefelsaures Natrium zur Unterscheidung von *Oleum Amygdalarum Gallicum* (schwarzbraune Färbung) und *Oleum Amygdalarum dulcium* D A B III (rothviolette Farbe) herangezogen werden kann. Dagegen kann die Lösung recht gut als Identitätsreaction für Kürbisöl dienen, mit welchem es schön grüne Färbungen giebt. Die Untersuchungen, welche sich über das Verhalten des molybdänschwefelsauren Natriums zu Leberthran, Ricinusöl, Himbeerkernöl, Baumwollensamenöl, Sesamöl u. s. w. für sich und in Mischungen erstreckten, ergaben, dass neben Arachisöl noch mehrere andere Oele theils dieselbe, theils andere charakteristische Färbung mit besagtem Reagens hervorriefen, welche theils zum Nachweis von Verfälschungen verwendbar sind, theils nur als Identitätsreaction Bedeutung besitzen; keineswegs aber lässt sich die Reaction zum Nachweise von Arachisöl in Oliven- oder Mandelöl verwerthen.

Gelegentlich der *Analysen von Olivenölen* verschiedener Herkunft hat E. Dieterich<sup>2)</sup> die Methode von Carlinfanti einer Nachprüfung unterzogen. Die Reaction soll so empfindlich sein, dass man selbst  $\frac{1}{2}$  % Sesamöl im Olivenöl nachzuweisen vermag. Bei den Bariölen ist es mitunter zweifelhaft, ob die Baudouin'sche Reaction auf Sesamöl immer zuverlässig ist. Gerade bei diesen Oelen verschwindet die Farbenreaction nach der Verdünnung, während sie bei einer Oelmischung, welche aus 90 Theilen Provenceröl und 10 Theilen Sesamöl hergestellt wurde, nach der Verdünnung noch deutlicher hervortrat. Ein halbprocentiger Zusatz konnte dagegen nicht mehr nachgewiesen werden.

Der *Schwefelgehalt des Olivenöles* wurde von Dupont und Charabot<sup>3)</sup> nachgewiesen, indem man das Oel mit Wasserdampf destillirte, das Destillat mit Aether ausschüttelte und den Verdampfungsrückstand des Extractes mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure oxydirte, wonach durch Fällen der Lösung des Oxydationsproductes mit Baryumchlorid ein reichlicher Niederschlag von Baryumsulfat erhalten wurde.

*Pfirsichkernöl.* K. Dieterich<sup>4)</sup> erhielt aus frischen Pfirsichkernen etwa 10 bis 12 % eines gelblichgrünen, etwas nach Blausäure riechenden Oeles, welches sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Amylalkohol, Benzol und Essigäther vollkommen löste, in Petroleumäther nur zum Theil

1) Pharm. Centrbl. XXXVII 609.  
3) Bull. Soc. Chim. Paris (3) 15, 341.

2) Helfenb. Annalen 1896, 52.  
4) Pharm. Centrbl. 1896, 761.



und in Alkohol und Methylalkohol unlöslich war. Das frische gepresste Oel zeigte die Hübl'sche Jodzahl 109,700 und bei 25° C. die Refractometerzahl 67,2. Die Säurezahl betrug 5,996, die Esterzahl 15,887, die Verseifungszahl 16,487 und die kritische Temperatur 41° C. Altes abgelagertes Pfirsichkernöl zeigte dagegen die Hübl'sche Jodzahl 98,38 und die Refractometerzahl 51,5 bei 25°, woraus sich ergibt, dass diese Zahlen, sowie auch die anderen bei der Identificirung von Oelen und Fetten gebräuchlichen Agentien immer nur einen bedingten Werth beanspruchen dürfen. Den Blausäure- bezw. Benzaldehydgehalt des Pfirsichkernöles, auf den Schneegans einen leichten Nachweis des Oeles gründete (Pharm. Ztg. 1895, 45), hat Dieterich nicht bestimmt, doch gelang es ihm, den Blausäuregehalt der Presskuchen festzustellen. Danach enthalten 100 Th. Pfirsichkerne im Durchschnitt 0,0462 Th. CyH.

Die *Jod- und Bromabsorption des Leinöls* hat R. Williams<sup>1)</sup> zum Gegenstand der Untersuchung gemacht; reines Leinöl hat niemals eine Jodzahl unter 180, meist bis 190, bisweilen darüber. Die Bromabsorption, in gravimetrischer Weise bestimmt, giebt sehr genaue Werthe. Gekochtes Leinöl zeigt eine Abnahme in der Halogenabsorption; es absorbirt in dünnem Zustande 168 Jod (112,4 Brom), dick 99,5 Jod (65,6 Brom), sehr dick 96,9 % Jod (59,9 Brom).

Bei der *Bestimmung der Jodzahl von Leinöl*, welches durch Extraction reiner unkrutsamenfreier Leinsamen aus Holland mit Petroläther erhalten worden war, wurde von B. A. van Ketel und A. C. Amtusch<sup>2)</sup> die Jodzahl 185 gefunden. Die niedrigen Jodzahlen der Leinkuchenfette (166, 167, 168) können nach Ansicht der Verf. nicht allein dem Vorhandensein der Unkrutsamen zugeschrieben werden, auch das Alter der Leinkuchen hat keinen Einfluss auf die Veränderlichkeit der Jodzahlen, dagegen werden den Leinkuchen fremde Fette hinzugefügt, wie Verf. zeigen. Um ein endgültiges Urtheil über die Reinheit von Leinkuchen zu erhalten, genügt demnach die mikroskopische Untersuchung allein nicht, es muss auch eine Untersuchung auf fremde Fette vorgenommen werden.

Der Hauptgrund für die Beobachtung, dass die aus käuflichen Leinkuchen durch Extraction gewonnenen Oele häufig viel geringere Jodzahlen zeigten, als frisches Gesamtfett, ist nach H. Mastbaum<sup>3)</sup> in der Veränderung zu suchen, welche die Oele mit dem Aelterwerden der Kuchen erleiden. Es liegt das theils an der Bildung der Oxyssäuren durch die Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs, theils an der Condensation der ungesättigten Säuren mit einander, theils an der Spaltung der Säuren an der Stelle der mehrfachen Bindung. Aus all dem Gesagten schliesst M., dass eine kleine Jodzahl „bei geringer Menge anwesender Unkrutsamenschalen“ durchaus noch nicht hinreichend ist, einen Verdacht auf die Verfälschung von Leinkuchen mit fremden Fetten zu begründen.

H. Beckurts<sup>4)</sup> berichtigte frühere Angaben über die *Jodzahl zweier Cacaosorten*: Cacao Gutzko 35,4—36,4 (früher 40) und Cacao Maracas 33,8—33,4 (früher 38,8).

1) Analyst. 1895, 276.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 581.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 719; Apoth. Ztg. 1896, 963.

4) Apoth. Ztg. 1896, 367.

Die *Jodzahl der Cacaobutter* wird zwischen 32—51 angegeben, also innerhalb so weiter Grenzen, dass entweder angenommen werden darf, es lägen Beobachtungsfehler vor, oder die Jodzahl sei zur Charakterisirung des Fettes ungeeignet. A. Strohl<sup>1)</sup> stellte aus 44 verschiedenen Varietäten selbst das Fett dar und bestimmte die Jodzahl nach Hübl, wobei immer ein Jodüberschuss, der 60 % überstieg, beibehalten wurde. Die gefundenen Jodzahlen bewegen sich abweichend von Beckurts' Angaben zwischen 32,8 und 41,9. Die beobachteten Jodzahlen einer und derselben Varietät lassen Schwankungen erkennen, welche auf Zeit und Ort der Ernte, wie auch auf den Reifegrad der Frucht zurückzuführen sein dürften. Die verschiedenen Verfahren zum Löslichmachen des Cacao verändern die Jodzahl der Cacaobutter nicht, ebensowenig wie die nachträgliche Gährung, der man vielfach unreife Sorten zwecks Nachreifung unterwirft. — In Bezug auf das *optische Verhalten* des Cacaofettes bemerkt Verf., dass ein gewisser Parallelismus zwischen Jodzahl und Brechungsindex zu erkennen ist, für Temperaturen von 40° schwankten die beobachteten Brechungsindices zwischen 1,4565 und 1,4578, entsprechend den Graden 46 und 47,8 des Butyrorefractometers von Zeiss. Abweichungen von diesem Mittel nach oben und unten treten im Allgemeinen in der gleichen Richtung auf wie die Jodzahlen: Cacaobutter mit niedriger Jodzahl besitzt auch niedrigen Brechungsindex.

Dagegen hatten neuerdings von F. Filsinger<sup>2)</sup> ausgeführte Untersuchungen, welche sich über alle handelsüblichen Sorten erstreckten, das Ergebniss, dass die *Jodzahl der Cacaobutter* zwischen 33,5—37,5 liegend anzunehmen sei. Verf. glaubt darauf hinweisen zu sollen, dass die Erhöhung der Jodzahl für einzelne der Strohl'schen Proben in dem Alter derselben zu suchen sein dürfte, da die Möglichkeit einer durch lange Aufbewahrung veranlassten Veränderung der Cacaobutter durch Abspaltung freier Fettsäuren, die bekanntlich mehr Jod addiren als Neutralfette, nicht ausgeschlossen erscheint (s. Jahresber. 1895). Aus diesem Grunde darf die von Strohl vorgeschlagene obere Grenze noch nicht als erwiesen angesehen werden. Eine Erklärung für die Sorten neueren Datums, Bahia, Kamerun und Madagascar 1895, kann jedoch zur Zeit nicht gegeben werden, doch ist es im Hinblick auf die zahlreichen von Beckurts, Henking, dem Verf. und Anderen ausgeführten Untersuchungen wenig wahrscheinlich, dass diese Sorten sich von allen übrigen thatsächlich so abweichend verhalten sollten.

Eine *Verfälschung von Cacaoöl mit Paraffinöl* lässt sich durch Bestimmung des Schmelzpunctes und der Verseifungszahl leicht entdecken. Reines Cacaoöl schmilzt bei 31—32° klar, das mit Paraffinöl gemischte fängt früher an zu schmelzen, wird aber erst bei 33° klar. Die geschmolzene Masse erstarrt schnell, wenn sie

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 166.

2) Ztschr. analyt. Chem. 1896, XXXV. 517.

nur aus Cacaobutter bestand, sehr langsam, wenn Paraffinöl zugegen war. Die in das D. A.-B. aufgenommene Probe auf Wachs, Stearinsäure, Rindstalg, Margarin und Cocosfett durch Auflösen des Cacaoöles in Aether lässt sich zur Ermittlung von Paraffinum liquidum (oder solidum) nicht anwenden, da letztere beiden Stoffe in Aether leicht und klar löslich sind<sup>1)</sup>.

Zur Beurtheilung der *Reinheit von Cacaofett nach seiner Jodzahl* bemerkt P. Soltsien<sup>2)</sup>, dass eine solche Beurtheilung von Cacaofett, welches aus Chocoladen gewonnen wurde, eine vorsichtige sein muss. Ein derartiges Cacaofett, welches vornehmlich auf Grund der etwas hohen Jodzahl — 39,5 statt 37,5 höchstens, also einer an sich geringen Differenz wegen —, als nicht rein beanstandet wird, kann doch rein sein. Chocoladen erhalten bekanntlich aromatische Zusätze der verschiedensten Art (an Benzoë, Vanille, Perubalsam, Tolubalsam, Zimmt und andere Gewürze sei erinnert) und wenn aus der Chocolate das Fett extrahirt wird, so gehen in den Auszug mit Aether oder Petroläther (abgesehen von geringen Mengen von Theobromin oder von Coffein) Substanzen über, die dem restirenden Fette anhaften, oft schwierig oder gar nicht daraus zu entfernen sind und Jod aufzunehmen vermögen.

*Analysen von Gänsefett* hat J. Rössengi<sup>3)</sup> ausgeführt. Die von ihm erhaltenen Koettstorfer'schen Zahlen 191,2—193 weichen sehr von den von Young (Analyst 1888,87) angegebenen 283—304 ab.

Werthvoll für den *Handel mit Schweineschmalz* ist ein Reichsgerichtserkenntniss, nach welchem ein geringer Zusatz von Rindstalg, wenn er nur der „besseren Befestigung wegen“ vorgenommen wurde, als ein Vergehen gegen das Nahrungsmittelgesetz nicht zu betrachten ist<sup>4)</sup>.

Zur *mikroskopischen Auffindung von Rindstalg in Schweineschmalz* empfiehlt Th. S. Gladding<sup>5)</sup> die Isolirung der für diese Fette unterschiedlichen Stearinkrystalle nach folgendem Verfahren:

5 cc des geschmolzenen Schweinefettes werden in 10 cc absolutem Alkohol und 5 cc Aether in einem kleinen Erlenmeyerkolben gelöst und das Gefäss mit einem Baumwollpfropfen verschlossen und für  $\frac{1}{2}$  Stunde an einen kühlen Ort gestellt. Die abgeschiedenen Stearinkrystalle werden an der Saugpumpe schnell durch ein mit Alkohol gefeuchtetes Filter abfiltrirt, mit obiger Alkoholäthermischung gewaschen, lufttrocken in den Kolben gebracht und in 25 cc Aether gelöst. Das Kölbchen wird mit einem Wapppfropf verschlossen, schräg in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gestellt und über Nacht an einem kühlen Ort der Krystallisation überlassen.

Carl Fresenius<sup>6)</sup> giebt in einer beigegeführten Thermotabelle beachtenswerthe Anhaltspunkte zur *Beurtheilung von Schweinefett amerikanischen Ursprunges*, indem er die *Erstarrungstemperatur* zu seiner Orientirung benutzt. Von einem einheitlichen Erstarrungspunkte kann allerdings bei Fettgemischen nicht die Rede sein. Autor beobachtete 4 längere oder kürzere Ruhepunkte, der

1) Bullet. de Chim. belg. durch Pharm. Ztg. 1896, 109.

2) Pharm. Ztg. 1896, 278.

3) Chem. Ztg. 1896, 218.

4) Pharm. Ztg. 1896, No. 53.

5) Journ. Amer. Chem. Soc.

XVIII. 189.

6) Chem. Ztg. 1896, 129.

erste war der charakteristische, gearbeitet wurde bei Zimmertemperatur (17—20°), die Temperatur des Fettes sinkt innerhalb zweier Stunden von 40 auf 20°. Bei niedrigeren Temperaturen fällt das Thermometer zu rasch und verhindert eine Aufzeichnung der Ruhepunkte. Das Glas mit dem Fette (ca. 2½ cm lichte Weite und 10 cm lang) kommt in ein grösseres Becherglas, Zwischenraum und Boden werden mit Watte gut ausgefüllt, ebenso die Oeffnung des ersten Glases, soweit das Thermometer freien Raum liess. — Liegt bei dem gewöhnlichen amerikanischen Schweinefett (ausgeschlossen ist wirkliches Flohmen oder dergl. Schmalz, kritischer Punkt 28, das stets besonders bezeichnet und auch höher berechnet wird) der „kritische Punkt“ über 26°, so ist Presstalg allein oder mit Oel, und unter 24°, so ist Oel allein als Zusatz in Betracht zu ziehen. Verf. bezeichnet die Becchi'sche Probe als ziemlich zuverlässig, die Welmans'sche Reaction als nicht stichhaltig, die Hübl'sche Methode in Uebereinstimmung mit Goske als zweifelhaft bei raffinirter Fälschung. Zu empfehlen ist eine Untersuchung auf Krystallformen, speciell „Gemischte Fette“ sollten niemals auf Schmelz- und Erstarrungspunkt geprüft werden, sondern nur die Fettsäuren.

Zur *Analyse von Dampfschmalz* liefert A. Goske<sup>1)</sup> einen Beitrag. Die gelegentlich eines Processes von sachverständiger Seite geäußerten Behauptungen: 1. die Jodzahl des mit Luft behandelten sog. Emulsionsschmalzes ist höher als die des dazu gehörigen Rohfettes, 2. die Welmans'sche Reaction tritt stärker beim Emulsionsschmalz ein als beim Rohfett, 3. die Becchi'sche Reaction tritt ein, bezw. tritt häufig ein beim Emulsionsschmalz, während das zugehörige Rohfett keine Reduction giebt, werden vom Verf. auf Grund angestellter Versuche widerlegt.

Die *Herstellung und Verfälschung des amerikanischen Schweineschmalzes*<sup>2)</sup>. Der Aufsatz enthält sehr beachtenswerthe, zur auszuweisen Wiedergabe nicht geeignete Mittheilungen.

*Ist alles amerikanische Schweineschmalz gefälscht?* Von E. Utescher<sup>3)</sup>. Verf. hat seiner Zeit eine physikalische Untersuchungsmethode für Schweinefett angegeben, welche darin besteht, dass geschmolzenes Schweinefett zum Abkühlen in einem 20 mm weiten Reagensglase hingestellt wird. Reines erstarrtes Schmalz zeigt dabei eine charakteristische Lochbildung in der Oberfläche. Die Brauchbarkeit dieser Probe ist von anderer Seite bestätigt worden. Zu bemerken ist, dass das Schmalz auch wirklich abgekühlt werden muss; findet die Abkühlung sehr langsam, z. B. durch Einstellen in warmes Wasser statt, so tritt die Lochbildung nicht auf. Während nun das reine Fett der deutschen, ungarischen und englischen Schweinerassen obige Probe hält, findet bei „garantirt reinen“ amerikanischen Schmalzproben, welche eine hohe, jedoch noch zulässige Jodzahl aufweisen, die Loch-

1) Chem. Ztg. 1896, 21.

2) Milchztg. 1896, 70.

3) Apoth. Ztg. 1896, 117.

bildung nicht statt. Ausgenommen hiervon ist eine einzige, theuere Marke — Sinclair —. Demnach verhält sich entweder das Fett der amerikanischen Schweinerassen anders, oder es sind die als garantirt rein bezeichneten Fette verfälscht.

E. Marx<sup>1)</sup> bemerkt hierzu, dass die Auffindung der *Erstarrungsprobe* ein Verdienst Soltsien's sei, was Utescher<sup>2)</sup> in einer weiteren Mittheilung, als bereits von ihm genügend hervor gehoben, anführt.

Auf die Utescher'sche Frage geht C. Enoch<sup>3)</sup> näher ein und sagt, dass reines Schmalz, in Schalen erstarrt, thatsächlich eine in der Mitte vertiefte, faltige, matt und körnig erscheinende Oberfläche zeigt, während bei Gemischen, besonders ölhaltigen, die Oberfläche blank und glatt erscheint. Jedoch diese gleichen Contractionserscheinungen auch vom amerikanischen Schmalze zu verlangen, sei absolut unangängig. Der Amerikaner füttere zunächst seine Schweine ganz anders als wir in Europa, die Rassenunterschiede seien auch von Belang, und vor Allem werde in Amerika das ganze Schwein, nicht nur die Flohmen und der Speck, ausgebraten; man erhält also ein Mischfett von jedenfalls anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften als sie für gewöhnlich beobachtet werden. Als weiteren Beweis für die Verschiedenheit des amerikanischen vom deutschen Schmalze führt Enoch das Verfahren bei Schmalzuntersuchungen von Wallenstein und Fink an, welches zum Endziel die Ermittlung der Jodzahl der aus dem Fette abgeschiedenen flüssigen Fettsäuren hat. Die Verfasser, welche in der amerikanischen und deutschen Schmalzindustrie thätig gewesen sind, geben für amerikanisches Fett 103, höchstens 105, für deutsches Schmalz 95 als entsprechende Jodzahl an; Ueberschreiten dieser Grenzzahlen deute auf Fälschung. Enoch betont und zeigt an einem Fall, wie sehr das Futter auf die Zusammensetzung des Fettes von Einfluss sein kann. Dass die Marke „Sinclair“ sich bei der Erstarrungsprobe genau wie deutsches Fett verhielt, bezeichnet Enoch als Zufall. Vergleichsversuche mit unzweifelhaft echtem amerikanischen Schmalz nach dem Soltsien'schen Verfahren seien in der beregten Frage unerlässlich.

E. Marx<sup>1)</sup> weist noch darauf hin, dass eine ganze Reihe der gebräuchlichen Fettuntersuchungsmethoden als unzuverlässig erkannt worden sind, dass man aber leider noch immer zum grossen Theil auf Beobachtung derselben angewiesen ist, so lange die Soltsien'sche Erstarrungsprobe nicht allgemeine Anerkennung erlangt hat. Hoffentlich findet diese für den Handel nicht nur, sondern auch vom hygienischen Standpunkte aus recht wichtige Angelegenheit bald die erwünschte einheitliche Regelung.

P. Soltsien<sup>4)</sup> machte darauf aufmerksam, dass die *Erstarrungsprobe* nicht auf einem Uhrglase vorgenommen werden

1) Pharm. Ztg. 1896, 201. 231.

3) Int. pharm. Gen. Anz. 1896, 106.

2) Apoth. Ztg. 1896, 213.

4) Pharm. Ztg. 1896, 231.

darf, wie Utescher irrthümlicherweise angenommen hatte, sondern am besten in Porzellanplatten mit halbkugelförmigen Vertiefungen von etwa 1,5 cm Durchmesser, welche man bis oben an füllt und dann schnell erkalten lässt. Es ist dabei auch zu beobachten, dass das Fett vorher nur einmal geschmolzen worden sein darf, weil es im anderen Falle weniger gut charakterisirte Oberflächenbilder zeigt. Die von Dieterich angegebene Bestimmung der Volumenänderung bei der Contraction des Schmalzes ist nach Soltsien's Ausführungen weniger zu empfehlen. Seine Erstarrungsprobe gewinnt dagegen an Werth noch dadurch, dass dieselbe auch gute Resultate mit dem Fett der verschiedensten Körperteile, also nicht nur mit dem Bauchfett (dem Schmalz in unserem Sinne) erkennen lässt.

P. Soltsien<sup>1)</sup> ergänzte sodann seine früheren Mittheilungen über die *Erstarrungscontractionsproben*. Gemische von Schmer- und Speckschmalz zeigen normale Contraction, Kopffett dagegen, welches weicher ist, liefert nur geringe Contraction. Aehnlich verhält sich das sehr weiche Fett aus den schwächeren Beinteilen. Gemisch aus fünf Theilen Kopf- und Beinfett mit sechs Theilen Schmer- und Schmeckschmalz ergeben noch starke Contraction. Zur Prüfung der festeren Antheile der Fette verwendet Verf. neuerdings Aceton, von dem man auf ein Theil Fett zwei Theile verwendet. Auch Kopf- und Beinschmalz liefern Rückstände, die sich beim Erstarren charakteristisch verhalten. Setzt man dem Kopffett soviel Talg zu, dass es die Consistenz des Schmereschmalzes erhält, so liefert es dennoch nach der Acetonbehandlung einen Rückstand, der wie talgartiges Schmalz erstarrt: Die Falten verlieren sich und nur in der Mitte findet sich eine plötzliche Vertiefung, so dass auch bei Kopffett Talgzusatz zu erkennen ist. Etwa vorhandene Oele finden sich in dem Acetonauszug der Fette. Die zur Consistenzprobe benutzten Fette dürfen nicht mehrmals kurz hinter einander umgeschmolzen werden. Zur Probe verwendet Verf. 1,5 cm weite halbkugelige Gefässe. Baumwollsamenhaltige Producte nehmen bei längerem, vor Licht geschütztem Stehen bei Zimmerwärme eine gelbliche Farbe an. Die Braunfärbung mit Salpetersäure zeigen ausser Baumwollsamöl auch ranziges Schweineschmalz, mehr oder weniger auch Rinder- und Hammeltalg und in intensiverer Weise auch Butterfett.

Zur *Ausführung der Wulstprobe (Erstarrungsprobe)* hat P. Soltsien Porzellanplatten mit runden Aushöhlungen (2 cm im Durchmesser, 1 cm tief) benutzt, wie solche bei Titrationen zur Anstellung von Tüpfelproben, sowie auch, wie bekannt, für Malzwecke benutzt werden. Derartige Porzellanplatten sind in Geschäften für Malutensilien erhältlich; auch die Firma C. Desaga in Heidelberg stellt solche Platten her; ferner die Sanitäts-Porzellanmanufaktur von Alfred Benno Schwarz (W. Haldenwanger) in Charlottenburg; dieselbe Firma wird auch einzelne Näpfchen von

1) Pharm. Ztg. 1896, 278.

den angegebenen Dimensionen (1 Stück 15 Pf.) liefern. — Eine aus zweimal verzinnem Eisenblech hergestellte derartige Platte, in welche Vertiefungen der vorgeschriebenen Art eingedrückt sind, eignet sich, wie Hänichen<sup>1)</sup> mittheilt, sehr gut zur Ausführung der besprochenen Probe; auch schwimmt sie, wegen der aufwärts gebogenen und an den Ecken zusammengelötheten Ränder, auf Wasser, und es kann in Folge dessen die rasche Abkühlung auf leichte Art bewerkstelligt werden.

Zum *Nachweis des Japanwachses im Rindertalg* hatte J. Cracau<sup>2)</sup> vorgeschlagen, 50 g des zu prüfenden Talges im Becherglase bis zur Schmelze zu erwärmen, und dann in kleinen Partien 300–400 g Aether hinzuzufügen. Bei Anwesenheit von Japanwachs soll sich dieses nach  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden als Niederschlag abscheiden, den man auf einem Filter sammeln, mit Aether waschen und schmelzen könne. Diese Angaben sind von K. Dieterich<sup>3)</sup> nachgeprüft worden, indessen erhielt Dieterich nicht einmal bei Verwendung reinen Japanwachses, geschweige denn mit Talg, welchem Japanwachs zugesetzt worden war, einen Niederschlag. Cracau hatte weiterhin auf Grund seiner Untersuchungen der Jodzahl bei Rindertalg den Werth abgesprochen, indem er ausführt, dass diese nicht im Stande sei, Verfälschungen nachzuweisen; Dieterich fand, dass der Schmelzpunct und die Refractometerzahl in keiner Weise die fremden Beimengungen andeuten, der kritische Punct hingegen und die Jodzahlen zeigen schon bei einer 5 %igen Verfälschung Unterschiede, die je nach der Menge des zugesetzten Japanwachses steigen. Jodzahl und kritischer Punct stehen also im umgekehrten Verhältnis der Verfälschung: Je grösser die letztere, desto niedriger die erstere. Also auch hier sind die Cracau'schen Ansichten unbegründet. — Eine Probe, welche Dieterich angiebt, beruht auf der schweren Löslichkeit des Japanwachses in Petroläther. Versetzt man 25 g des zu untersuchenden Fettes mit 75 g Petroläther und erwärmt, so entsteht, wenn reines Rindertalg vorlag, eine völlig klare, bei Anwesenheit von Japanwachs dagegen eine trübe Lösung, die selbst beim Kochen nicht völlig klar wird. — Eine zweite, ebenso einfache Prüfung, wird mit Borax ausgeführt. Kocht man 0,5 g des Fettes mit 20 cc einer gesättigten Boraxlösung und lässt erkalten, so zeigt reines Rindertalg eine völlig klare wässrige Schicht und eine vom Wasser völlig getrennte Fettschicht. Bei Anwesenheit von 5 % Japanwachs tritt weder Trennung noch Klärung ein, sondern Fett und Boraxlösung bleiben als weisse Emulsion vermischt.

Nach H. B. Mantell<sup>4)</sup> ist eine *Verfälschung von Talg mit Japanwachs* der Preisverhältnisse wegen fast ausgeschlossen. Nach eingehender Erörterung der chemischen Constitution der Talgarten und des Japanwachses kommt Mantell zu dem Schlusse,

1) Pharm. Centralh. 1896, 633.

2) Pharm. Ztg. 1896, No. 37

siehe auch dessen weitere Mittheilungen in Nr. 33 und 58.

3) Pharm. Centralh. 1896, 467.

4) Pharm. Wochenschr. 1896, No. 33.

dass es von vornherein aussichtslos ist, wie das Cracau und auch Dieterich theilweise gethan haben, zum Nachweis von Japantal (Japanwachs) in Rindstalg Reactionen auf wachsartige Substanzen im chemischen Sinne anzuwenden, denn diese Reactionen können nur dann eintreten, wenn das Japanwachs nicht rein ist. Der abnorme Befund von Cracau lässt sich nach dem Verfasser mit grösster Wahrscheinlichkeit richtig so erklären, dass ihm zersetzte (saure, ranzige) Talgproben vorlagen. Die Emulgirbarkeit der Fette hängt ebenfalls sehr von der Anwesenheit freier Fettsäuren ab, sodass die diesbezüglichen Angaben von Cracau und Dieterich auf eine hohe Säuerung der emulgirenden Fette und das Ausbleiben der Emulsion auf eine geringe bezw. fehlende Säuerung des Talges zurückzuführen ist. Bezüglich der Petrolätherprobe nach Dieterich bemerkt Mantell, dass sich nach anderen Autoren (Allen) Japanwachs in Petroläther leicht und vollkommen löst. Ob die von Dieterich beobachtete Trübung von einem Wassergehalte des Japanwachses, wie er oft bis zu 30 % darin vorkommt, oder durch eine andere Verunreinigung bewirkt wird, kann dahingestellt bleiben, sicher ist das Eintreten einer solchen Trübung weder ein unumstösslicher Beweis für die Anwesenheit gerade von Japanwachs, noch das Ausbleiben derselben für die Abwesenheit desselben.

*Zolltechnische Unterscheidung des Talgs, der schmalzartigen Fette und der unter No. 26 i des Zolltarifes fallenden Kerzenstoffe* nach der vom Bundesrath unter dem 6. Februar erlassenen Instruction<sup>1)</sup>.

Das Fett aus dem Samen des ostafrikanischen Fettbaumes *Stearodendron Stuhlmannii* Engl. hat R. Heise<sup>2)</sup> untersucht.

Zur Conservirung von fetten Oelen empfiehlt M. Vellon<sup>3)</sup> die „Algosine“ des Handels, einen aus Meeressalgen gewonnenen Stoff. Derselbe wird in concentrirter Lösung dem Oel zugesetzt, die Mischung 24 Stunden stehen gelassen, dann decantirt und filtrirt, wobei ein Product entsteht, welches vollständig klar und beständig ist und länger als ein Jahr ohne besondere Vorsichtsmaassregeln der Luft ausgesetzt, nur ganz unerhebliche Ranziditätszunahme zeigt. Das gereinigte Oel ist fast unveränderlich; es dient zur Conservirung von Fischen, als Speiseöl u. s. w.

#### Wachs.

In einer ausführlichen Arbeit über die *Werthbestimmung des Bienenwachses* hat R. G. Guyer<sup>4)</sup> sowohl die bisher gebräuchlichen Prüfungsarten, als auch die in Frage kommenden Verfälschungen und Verunreinigungen des gelben Wachses einer kritischen Besprechung unterzogen, deren Schlussfolgerungen in Nachstehendem kurz zusammengefasst werden sollen. Als richtiger Schmelzpunkt ist nach den bisher gemachten Erfahrungen ein solcher bei 62,5—64° anzunehmen. Das specifische Gewicht soll 0,962—0,966 (wie das D. A.-B.), die Säurezahl 20, die Esterzahl 75, die Ver-

1) Chem. Ztg. 1896, 182; Pharm. Ztg. 1897, 287.

2) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895, XII. 540.

3) Journ. de Pharm. et Chim. 1895, II. 428;

4) Pharm. Journ. Transact. 1896, No. 1377, 78.



seifungszahl 95, und die Verhältnisszahl nach Köttstorfer-Hübl 3,8 betragen. Wie wenig allerdings diese physikalisch-chemischen Constanten allein als sichere Kriterien für die Reinheit des Wachses anzusehen sind, zeigte Verfasser an einem Beispiel aus der Fälscherpraxis. Ein dem Bienenwachs äusserlich ganz ähnliches Gemisch aus 37,5 Japanwachs, 6,5 Stearinsäure und 56 % Ceresin ergab nämlich ebenfalls die Säurezahl 20,2 und die Esterzahl 75, ohne auch nur eine Spur von Bienenwachs zu enthalten. Es ist demnach unbedingt erforderlich, stets alle Zahlen zu bestimmen und nebenher noch die Prüfungsmethoden des D. A.-B. zu berücksichtigen.

Ueber die *Verfälschung verschiedener amerikanischer Wachsorten* berichtete K. Dieterich<sup>1)</sup>. Es handelte sich dabei um die Marken Madagaskar, Marokko, Bissas, Chili, Domingo und Austral, welche auf ihr spezifisches Gewicht, auf den Schmelzpunkt, Säurezahl, Esterzahl, Verseifungszahl und die Boraxlöslichkeit geprüft wurden. Besonders aus den abweichenden Verhältnisszahlen (Säure- zur Esterzahl) schliesst Dieterich auf einen Zusatz von Pflanzenwachs (Japan- oder Carnaubawachs), auch der Ausfall der Boraxprobe deutet darauf hin, während ein Zusatz von Paraffin ausgeschlossen erscheint. Die den amerikanischen Wachsorten zugesetzten Farbstoffe konnten nicht näher bestimmt werden. Wahrscheinlich jedoch handelt es sich um säurebeständige Anilinfarben.

#### Eier.

Bezüglich der *Beurtheilung der Eier* stellt G. Drechsler<sup>2)</sup> auf Grund umfangreicher analytischer Daten folgende Leitsätze auf:

1. Eier sind als „frisch“ zu bezeichnen, wenn: a) sie vollkommen hell durchscheinend, ohne wahrnehmbare Flecke und nicht anderweit präparirt sind; b) der Luftraum nur einen geringen Raum im Ei einnimmt, von der Grösse eines Fünf- oder Zehnpfennigstückes und bei Durchsicht nicht auffallend wahrnehmbar ist; c) das Eiweiss, nach dem Öffnen des Eies, hell und klar, nicht wolkig getrübt, die Dotterhaut nicht zerrissen, der Dotter lebhaft gelb gefärbt, die Innenfläche der Schale rein weiss ist, der Inhalt überhaupt normales Aussehen und normalen Geruch ergiebt, nicht widerlich oder stinkend ist und allen Anforderungen an ein brauchbares Ei entspricht; d) das spezifische Gewicht nicht unter 1,040 sinkt, d. h. wenn das Ei in 6 %iger Kochsalzlösung noch zu Boden sinkt. Ein Ei von dem spezifischen Gewicht 1,040 ist etwa 5–6 Wochen alt.

2. Eier sind, bei allen sonstigen guten äusseren Anzeichen, nicht mehr als „frisch“ anzuerkennen, wenn deren spezifisches Gewicht unter 1,040 sinkt.

3. Eier sind als „verdorben“ zu erklären, wenn: a) dieselben im durchscheinenden Lichte dunkle Flecken erkennen lassen, stark oder ganz dunkel erscheinen (angebrütet oder faulige Zersetzung); b) der Luftraum einen beträchtlichen Theil des Eies ausmacht und auffallend sichtbar ist; c) das Eiweiss gallertig an der Schale klebt, stark getrübt oder gelb gefärbt oder mit der Dottermasse vermengt ist; d) der Dotter in seiner Consistenz

1) Pharm. Centralh. 1896, No. 25.

2) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1896, 168 u. 183.

verändert, gallertig an der Eischale haftend, missfarbig, die Dotterhaut zer-rissen und die Dottermasse mit dem Eiweiss vermengt ist; e) das spezifische Gewicht des Eies unter 1,020 sinkt, letzteres also auf einer 3%igen Kochsalzlösung schwimmt; f) der Inhalt des Eies einen veränderten, widerlichen oder stinkenden Geruch ergiebt.

4. Trockene Aufbewahrung der Eier hindert die Bildung von Schimmelpilzen im Ei, die bei feuchter Lagerung stark begünstigt wird. Ein dichter Ueberzug (z. B. Schellack) wirkt stark conservirend, verzögert die Wasserverdunstung und das Eindringen von Zersetzungsorganismen. Das spezifische Gewicht der Eier beträgt bei einer Lagerung von etwa 14 Tagen 1,06, 4 Wochen 1,05, 6 Wochen 1,04, 7 Wochen 1,03, 8 Wochen 1,02, 9 Wochen 1,01, 10 Wochen 1,00.

*Ueber einige Veränderungen der Eisubstanz; von M. Rubner <sup>1)</sup>.*

*Eieröl.* Von Palladino und Toso <sup>2)</sup> wurden aus 68 hartgekochten Eiern 900 g Eigelb gewonnen und hieraus 25—30 % eines gelben Oeles abgepresst, das in Aether löslich, in Alkohol unlöslich ist. Die Verseifungszahl ist gleich 185,2—186,7, die Jodzahl gleich 81,21—81,60 das spezifische Gewicht bei 20° gleich 0,9156.

Anton Oertel <sup>3)</sup> fand *Markteier* mit unversehrter, aber beschmutzter Schale reichlich durchsetzt mit *Schimmelpilzen*.

*Apparat zum Aufbewahren von Eiern.* D. R. - P. 85815 für Th. Christianson, Leith.

*Verfahren zur Conservirung von Nahrungs- und Genussmitteln, insbesondere von Eiern.* D. R.-P. 86077 für E. Utescher, Hamburg. Die Nahrungsmittel werden zunächst mit wässerigen Lösungen von Aluminium- oder Magnesiumsalzen und dann mit Calciumhydroxyd behandelt.

*Conservierungsmittel für Bier.* Dän. Pat. 514 für W. Jessen, Kopenhagen. Die Eier werden kurze Zeit in eine Benzinkautschuklösung getaucht.

## Fleisch, Fleischwaaren.

Ueber die *Ursachen und die Beurtheilung des abnormen Geschmacks und Geruches bei frischem Geflügel*; von W. Niebel <sup>4)</sup>. Frisches Geflügel hat bisweilen einen eigenthümlichen öligen, thranigen oder fischigen Geschmack, der durch die Art der Fütterung verursacht wird; das Fett solchen Geflügels ist gelb gefärbt. Man kann die Verfütterung solcher ölhaltiger Materialien durch die Bestimmung der Jodzahl des Fettes des Geflügels nachweisen; dieselbe nähert sich der Jodzahl der pflanzlichen Fette. Normales Putenfett hatte z. B. die Jodzahl 75,48, das Fett einer thranig riechenden Pute 113,30. Geflügel mit stark hervortretendem öligen, thranigem oder fischigem Geschmack und Geruch muss als hochgradig verdorben angesehen werden; wenn der Geschmack nur wenig ölig oder bitter ist, ist die Waare als minderwerthig zu bezeichnen — Aehnliche Beobachtungen theilte K. Labler <sup>5)</sup> mit.

Die *mineralischen Bestandtheile des Muskelfleisches* der einzelnen Fleischsorten (Schwein, Rind, Kalb, Hirsch, Kaninchen, Hund, Katze, Huhn, Frosch, Schellfisch, Aal, Hecht) hat Julius Katz <sup>6)</sup> analytisch festgestellt.

1) Hyg. Rundsch. 1896, 761.  
1896, VI. 195.

3) Ebenda 195.

2) Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg.  
4) Zeitschr. f. Fleisch- u. Milchhyg.

1896, VI. 8.

5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1896, 368.

6) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 3065.

Es ist bekannt und neuerdings durch C. Dormeyer wieder bewiesen worden, dass getrocknetes und gepulvertes Fleisch sich nur sehr schwer durch Aether erschöpfen lässt. Bei der Prüfung der Ursache dieses Verhaltens kommt E. Bogdanow<sup>1)</sup> zu dem Ergebnisse, dass *im Fleisch zweierlei Arten Fett enthalten seien*. Das zuerst und leicht extrahierbare Fett enthält nur wenig freie Fettsäuren und ist fast frei von flüchtigen Fettsäuren; das schwer extrahierbare ist dagegen sehr reich an freien Fettsäuren und enthält grosse Mengen flüchtige Fettsäure.

In einer umfangreichen Arbeit über die *quantitative Bestimmung von Fetten, Seifen und Fettsäuren in thierischen Organen* veröffentlichte C. Dormeyer<sup>2)</sup> eine Methode, welche die Behandlung der Organe mit siedendem Aether mit der nachherigen Anwendung der künstlichen peptischen Verdauung verbindet. Dieselbe ergibt die Gesamtmenge der in den Organen enthaltenen Fette (Cholesterin), Seifen und Fettsäuren und wird in folgender Weise ausgeführt:

Die Organe (Muskeln u. s. w.) werden bei höchstens 50–60° getrocknet, möglichst fein gepulvert und etwa 30 g im Soxhlet'schen Apparat 4 bis 6 Stunden mit Aether ausgezogen; das ausgezogene Fett wird gewogen. Dann wird auch der Rückstand gewogen und nochmals gepulvert. 3 bis 4 g desselben werden mit 100 cc Verdauungsflüssigkeit, die 0,1 g Pepsin von kräftiger verdauender Wirkung und 0,5 g HCl enthält, mehrere Stunden im Thermostaten auf 37 bis 38° erwärmt. Nachdem das Fleisch nach Möglichkeit verdaut ist, wird die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter filtrirt, das Filter bei höchstens 35° getrocknet, im Soxhlet'schen Apparat mit Aether 15 bis 40 Stunden behandelt, und das ausgezogene Fett gewogen. Das Filtrat wird 4 bis 6 Mal mit je 100 bis 150 cc Aether ausgeschüttelt, wobei jede Emulsionsbildung zu vermeiden ist, der Aether nach dem Filtriren verjagt, der Rückstand getrocknet, mit Aether aufgenommen, der Aether verjagt und das Fett bei höchstens 40° getrocknet.

R. Ostertag<sup>3)</sup> hält die Vorschrift, dass *finniges Rindfleisch* nur in gekochtem Zustande verkauft werden darf, für zu hart. Auch durch Pökeln wird die Rinderfinne getödtet, ebenso durch vierzehntägiges Aufbewahren des Fleisches im Kühlhause. — Die lebenden Finnen des ausgeschlachteten Fleisches machen den Eindruck vollständiger Leblosgkeit. Um nachzuweisen, ob sie lebend oder todt sind, soll man sie nach Ostertag<sup>4)</sup> bei Bruttemperatur unter dem Mikroskop betrachten; sie machen, sofern sie nicht abgestorben sind, lebhafte Bewegungen mit den Saugnäpfen und anderen Theilen des Kopfes.

Rissling<sup>5)</sup> empfiehlt zum *Nachweis von Finnen in gehacktem Fleisch und in Wurst* ein Verfahren, welches darauf beruht, dass die Finnen specifisch schwerer sind als das magerste Fleisch.

Man bereitet sich eine Auflösung von Aetznatron, Potasche oder einem anderen leichtlöslichen Salze von 19° Bé. (1,15 spec. Gew.), die man in ein unten zugespitztes Glasgefäss giesst. Die fein gehackte Fleisch- oder Wurst-

1) Arch. ges. Physiol. 1896, 81.      2) Ebd. 90; vgl. auch Jahrbchr. 1896.  
3) Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 1896, VI. 68.      4) Ebenda 69.  
5) Ebenda 71.

masse wird mit einem Theil der Lösung, möglichst ohne Quetschen, zu einem gleichmässigen dünnen Brei verrührt und dann der Salzlösung zugesetzt. (Sehr fette Wurst wird vorher mit Aether theilweise entfettet.) Nach einigem Umrühren sondern sich die etwa vorhandenen Finnen sofort nach unten ab, während die Fleischmasse oben schwimmt; auch durch kräftiges Umrühren lassen sich die Finnen nicht wieder mit dem Fleisch vereinigen. Wenn ein Aräometer nicht zur Stelle ist, kann man die Salzlösung empirisch herstellen, indem man sie durch Probiren so concentrirt macht, dass fettfreie Fleischstücke soeben an der Oberfläche schwimmen.

G. Baumert stellte schon früher die *Bräutigam-Edelmannsche Glykogenreaction* zum *chemischen Nachweis von Pferdefleisch* in den Vordergrund. Zur Trennung des Glykogens von Dextrin, das in mit Mehl oder Stärke versetzten Brühwürsten stets vorhanden ist und mit Jod ebenfalls eine rothe Reaction giebt (Erythrodextrin) versuchte Baumert<sup>1)</sup>, wie schon früher W. Niebel (siehe Jahresber. 1895), das von Landwehr vorgeschlagene Verfahren. Glykogen giebt nämlich mit Eisenoxydhydrat eine in Wasser unlösliche Verbindung, Dextrin nicht; aus der Eisenverbindung wird das Glykogen mit Salzsäure abgeschieden und durch Alkohol gefällt. Der Verf. ist über den Werth dieses Verfahrens zu einem abschliessenden Urtheil noch nicht gelangt. Die Prüfung auf Pferdefett durch Bestimmung der Jodzahl des Fettes hält Baumert bei Fleischgemischen, namentlich Wurst, für wenig aussichtsreich.

Zum *chemischen Nachweis von Pferdefleisch* wenden Courtoy und Coremans<sup>2)</sup> folgendes vereinfachtes Verfahren von Bräutigam und Edelman an:

50 g des möglichst zerkleinerten frischen Fleisches werden mit 200 g Wasser  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht; bei Fleischpräparaten kocht man  $\frac{1}{2}$  Stunde. Die erkaltete Fleischabkochung wird durch angefeuchtetes Papier filtrirt; bei Stärke enthaltenden, sehr dicken Flüssigkeiten wendet man ein feines Leinwandfilter an. Zu einer kleinen Menge Filtrat setzt man im Probirröhrchen einige Tropfen Jod-Jodkaliumlösung (2 Theile Jod, 4 Theile Jodkalium, 100 Theile Wasser). Dann können drei Fälle eintreten: a) Es entsteht keine dunkelbraune Verfärbung des Filtrates: Pferdefleisch ist nicht vorhanden. b) Die Flüssigkeit nimmt eine dunkelbraune Farbe an, die beim Erhitzen auf 80° verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint: es ist Pferdefleisch vorhanden. c) Es entsteht eine tief blaue Färbung; dann ist Stärke vorhanden und die Glykogenreaction vielleicht verdeckt. Man fällt die Stärke durch Zusatz der doppelten bis dreifachen Menge concentrirter Essigsäure und prüft das Filtrat mit Jod-Jodkaliumlösung auf Glykogen. Mit dem Muskelfleische von Rindern, Kälbern, Schweinen, Hunden, Katzen, Kaninchen trat die Reaction nicht ein, dagegen mit den Föten von Rindern, Schafen und Kaninchen. Der innere und äussere Kaumuskel des Pferdes gab merkwürdigerweise die Reaction nicht.

In einem Aufsatze über dieselbe Sache weist G. Nussberger<sup>3)</sup> zunächst darauf hin, dass die von W. Niebel vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Glykogens im frischen und diejenige des Traubenzuckers im älteren Fleische oftmals zum sicheren *Nachweise von Pferdefleisch* dienen können; Glykogen sei

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 412. 2) Zeitschr. Fleisch-Milchhyg. 1896, VI, 131. 3) Chem. Rundsch. 1896, No. 4.

im frischen Pferdefleisch immer vorhanden, bei anderen Schlachthieren jedoch nur in den ersten Entwicklungsstadien, und der Traubenzuckergehalt schwankte im Pferdefleisch zwischen 0,142 bis 0,417 %, während er bei anderem Schlachtvieh im Maximum nur 0,25 % betrage. Die qualitative Prüfung auf Glykogen (Jodreaction) erachten Niebel und Drechsler nicht als völlig beweiskräftig; ausser dass die Rothfärbung auch bei Abwesenheit von Glykogen eintritt, kann die Jodreaction nicht minder bei der Untersuchung von mehlhaltigen Würsten zu Trugschlüssen führen, da die aus der Stärke gebildeten Dextrine nicht zu entfernen sind und diese die Jodlösung ebenfalls roth färben können. — Die in den schweizerischen Codex alimentarius aufgenommene Niebel'sche *Glykogenbestimmung* führte Nussberger in der Weise aus, dass er zu der Fleischabkochung mit Kalilauge so viel Salzsäure zufügte, bis das Alkali beinahe abgestumpft war, und unter halbstündigem Kochen das Eiweiss durch Chlorzinklösung fällte; dies Verfahren erleichtert die nachfolgende Filtration ganz wesentlich, nur macht sich in diesem Falle eine Aschenbestimmung des mit Alkohol ausgefallenen Glykogens nothwendig. — Bei der Untersuchung des Pferdefettes auf seine Bindungsfähigkeit von Jod und auf sein optisches Verhalten gelangte Nussberger zu folgenden Resultaten:

Jodzahl:	Kammfett	Nierenfett	Speck
Minimum	80	81	80
Maximum	94	84	90
Mittel	86	82,3	85,5
Refraktionszahl:	bei 40° C.		
Minimum	52,5	51,5	52,2
Maximum	55,2	54,2	55,0
Mittel	54,1	53,1	53,3

Zum Vergleiche werden angegeben als Jodzahlen für Rindsfett 33 bis 44, für Schweinefett 59 bis 63, als oberste Refraktionszahl des Rindsfettes 49, des Schweinefettes 51,9. Etwas anders gestalteten sich die Ergebnisse, wenn das Fett durch Extraction vermittelt Aether aus magerem Fleische gewonnen wurde. Es zeigten dann Rindsfett höher, Pferdefett tiefer liegende Jodzahlen:

Jodzahl:	Rindfleisch	Pferdefleisch
Minimum	50	65
Maximum	58	79
Mittel	51	71,9
Refraktionszahl:	bei 40° C.	
Minimum	48,0	55,2
Maximum	50,5	59,8
Mittel	49,7	56,3

Nussberger vermuthet, dass bei der Fettextraction des zerhackten und bei 100° getrockneten Fleisches noch andere Stoffe in Lösung gehen, welche die Jod- (und Refractions-) Zahl beeinflussen, er hält aber trotzdem seine Untersuchungsergebnisse, wenn man sie entsprechend combinirt, zum Nachweis von Pferdefleisch für ausreichend.

„Ueber *Pferdefett und Pferdefleisch*“ ist eine Arbeit von R. Frühling<sup>1)</sup> betitelt, in welcher nachgewiesen wird, dass die Möglichkeit, aus der Hübl'schen Jodzahl des aus den Fleischsorten extrahirten Fettes einen sicheren Schluss auf das Vorhandensein von Pferdefett bez. fettem Pferdefleisch in Wurstmischungen von Pferdefleisch und Schweinespeck ziehen zu können, nicht vorhanden ist. Fett von frisch geschlachteten Pferden gab folgende Jodzahlen: Rücken Fett 79,9, Herz Fett 77,4, Nieren Fett 82,6. Die Jodzahl des Schweinefettes schwankt zwischen 46 und 66 (? d. Ref.) Die Jodzahl von Fett aus Würsten, die aus Pferdefleisch mit verschiedenen Mengen Speck hergestellt waren, ergab: Wurst ohne Speck 72,5, Wurst mit 15 % Speck 62,3, Wurst mit 50 % Speck 57,2.

Im Anschluss an diese Abhandlung theilte C. Amthor<sup>2)</sup> folgende Literaturangaben über Pferdefett mit: C. Schädler<sup>3)</sup> giebt die Dichte des Pferdefussöls, J. König<sup>4)</sup> die Elementarzusammensetzung des Pferdekammfettes, Denayer<sup>5)</sup> die Bromzahl des Pferdefettes an. Eingehendere Untersuchungen über das Pferdefett wurden von C. Amthor und J. Zink<sup>6)</sup>, F. Filsinger<sup>7)</sup> und W. Kalmann<sup>8)</sup> veröffentlicht.

Zur *Erkennung gefärbter Wurst* lieferte E. Spaeth<sup>9)</sup> einen Beitrag. Meist werden Wurstwaaren auf chemischem Wege auf künstliche Färbung geprüft, indem sie mit Aethylalkohol oder Amylalkohol (bei der Prüfung auf Kochenille mit ammoniakalischem Alkohol) ausgezogen werden; wenn der Auszug gefärbt ist und der Farbstoff nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen mit Wasser auf Wolle fixirt werden kann, so ist ein fremder Farbstoff als vorhanden anzusehen. Verf. untersuchte Würste, die, nach dem vorstehenden Verfahren geprüft, als ungefärbt angesprochen werden mussten, und die trotzdem künstlich gefärbt waren. Schon makroskopisch wurde der Verdacht der Färbung hervorgerufen. Die Farbe hielt sich nach dem Anschneiden länger unverändert als bei normalen Würsten; einzelne Fleischstückchen erschienen lebhafter gefärbt als die anderen Fleischtheilchen, welche die normale Fleischfarbe hatten. Die stärker gefärbten Theilchen erwiesen sich bei der mikroskopischen Untersuchung sofort als künstlich gefärbt, da ein Theil der Gewebe schön roth durchfärbt war, während das Gewebe des frischen Fleisches, auch des gepökelten und geräucherten, nur gelblich oder gelblichgrau aussieht; diese Farbe zeigten auch die nicht durch ihre Farbe auffallenden Fleischtheile der Wurst. Der Nachweis der künstlichen Färbung der Wurst ist somit am ein-

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 352.

2) Ebenda 443.

3) C.

Schädler, Die Technologie der Fette und Oele des Pflanzen- und Thierreiches. 1. Aufl. 1883.

4) J. König, Die chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 3. Aufl. 1884.

5) Denayer, Corps

gras. 1890, 162.

6) Ztschr. analyt. Chem. 1892, XXXI, 381.

7) Chem.-

Ztg. 1892, XVI, 792.

8) Ebd. 922.

9) Pharm. Centralh. 1896, 743.

fachsten und sichersten durch das Mikroskop zu erbringen. Die gefärbten Würste enthielten zahlreiche graue, ganz vertrocknete Fleischtheile; Verf. schliesst daraus, dass die Färbung der Wurst auch zu dem Zwecke vorgenommen werde, ein weniger geeignetes, unansehnliches Fleisch zur Wurstbereitung verwenden zu können.

Bei der *Bestimmung der Borsäure im Fleisch* verfahren A. Schneider und Gaab<sup>1)</sup> folgendermaassen:

Das gehackte Fleisch wird in einem „gut verschlossenen“ Becherglase in das Wasserbad gehängt und gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Fleisch im Mörtel fein zerrieben und zur Bindung des Wassers mit etwa der gleichen Menge entwässertem Natriumsulfat verrieben. Das pulverige Gemisch wird am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol ausgekocht, abfiltrirt und ausgewaschen. Der alkoholische Auszug wird aus dem Wasserbade destillirt, wobei man den Kolben ganz in das Wasserbad hängt. Nach Beendigung der Destillation werden mehrere Male je 25 cc absoluten Alkohols in den Kolben gegeben und destillirt, bis ein Tropfen des Destillates mit Curcumapapier keine Borsäurereaction mehr giebt. Das Destillat wird in kleinen Antheilen in die Lösung einer gewogenen Menge frisch geschmolzenen Natriumcarbonates getragen, die Lösung eingedampft, der Rückstand geglüht, geschmolzen und gewogen. Aus dem Gewichtsverluste des geglühten Natriumcarbonates lässt sich die Borsäure berechnen.

Ein von J. Mayrhofer<sup>2)</sup> angegebenes Verfahren zur *Bestimmung der Stärke in Fleischwaaren* beruht auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischem Kali und der Leichtlöslichkeit derselben in wässrigem Alkali.

10 bis 20 g Wurst (je nach der Stärke der qualitativen Jodreaction) werden in einem Becherglase oder einer tiefen Porzellanschale (am besten Porzellancasserole) mit 50 cc 8% iger alkoholischer Kalilauge übergossen, das Gefäss mit einem Uhrglase bedeckt und auf ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach kurzer Zeit ist die Wurstmasse gelöst (durch Zerdrücken der Wursttheilchen mit einem Glasstabe kann man den Vorgang beschleunigen). Man verdünnt mit heissem 50% igem Alkohol, lässt absitzen, filtrirt durch ein stärkefreies Filter, wäscht zweimal mit der heissen alkoholischen Kalilauge und dann mit Alkohol nach, bis das Filtrat durch Zusatz von Säure nicht mehr getrübt wird. Das Filter nebst Inhalt giebt man in das Kochgefäss zurück und erhitzt das Ganze auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 60 cc annähernd normaler Kalilauge, wobei man durch Reiben mit einem Glasstabe für die völlige Benetzung des Rückstandes mit der Kalilauge Sorge trägt. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an, spült die Lösung sammt Filter in ein 100 cc-Kölbchen und fällt in einem gemessenen Theil der Lösung die Stärke durch Zusatz eines gleichen Raumtheiles Alkohol von mindestens 95%. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit 50% igem Alkohol ausgewaschen bis das Filtrat beim Verdampfen einen Rückstand nicht mehr hinterlässt, der verdünnte Alkohol durch absoluten Alkohol und dieser durch Aether verdrängt, und das Filter nebst Inhalt bei 100° getrocknet.

Die Beleganalysen führten zu guten Ergebnissen. Verf. macht noch darauf aufmerksam, dass, wie zahlreiche Versuche mit regelrecht im Grossen hergestellten Würsten, denen bestimmte Mehlmengen zugesetzt worden waren, ergaben, die Vertheilung des Mehles in den Wurstwaaren trotz guter Bearbeitung nicht gleichmässig ist. Hierauf ist bei der Probenahme zu achten.

1) Pharm. Ztg. 1896, 659.  
1896, 141 u. 429.

2) Forsch. Ber. Lebensm. u. s. w.

Bei Versuchen, die *Stärke in Wurstwaaren zu bestimmen*, fand H. Weller<sup>1)</sup> sowohl in dem verdünnten Glycerin wie insbesondere in dem reinen Zinkchlorid ein vorzügliches Lösungsmittel für Stärke. Die Lösungen konnten ohne irgend welche Klärmittel direct polarisirt werden und aus dem Grade der Drehung konnte die Stärke berechnet werden, indem, wie Verf. zeigte, jeder Grad des Polarisationsapparates nach Ventzke-Soleil 0,18866 g trockener Kartoffelstärke, 0,20483 g trockener Weizenstärke, 0,24142 g Roggenstärke entspricht. Da also die einzelnen Stärkearten verschieden drehen, so ist vor Ausführung der quantitativen Bestimmung durch das Mikroskop die Stärkesorte festzustellen. Für Fleischwurst wird folgendes Verfahren empfohlen:

40 g Wurst werden mit 0,8 g reinem Zinkchlorid, 0,5 g reiner Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht und 100 cc Wasser im Wasserbad unter beständigem Umschütteln auf 100° erwärmt und darauf im Oelbad bei langsamem Steigen der Temperatur, um das Schäumen zu vermeiden, bis auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung auf 200 cc aufgefüllt, nach dem Umschütteln filtrirt, die wasserhelle oder höchstens schwach gelbliche Lösung polarisirt und aus den abgelesenen Graden die Stärkemenge berechnet. Da Fleisch- wie Wurstwaaren, für sich mit Zinkchlorid wie oben behandelt, das polarisirte Licht etwas nach links drehen, so ist eine kleine Correction erforderlich, deren Grösse noch nicht festgestellt ist.

Das Verfahren kann bei allen stärkehaltigen Substanzen, sämtlichen Mehlsorten, Futtermitteln etc. angewendet werden.

Zur *Bestimmung von Gelatine in Wurstwaaren* nach Ernst Beckmann s. allgemeinen Theil dieses Abschnittes.

*Untersuchung und Beurtheilung von Fleischwaaren nach dem Codex alimentarius der Schweiz*<sup>2)</sup>.

#### I. Untersuchungsmethoden.

A. Frisches Fleisch: 1. Sinnenprüfung und Reaction, 2. Nachweis des Pferdefleisches (Prüfungsmethoden des Fettes, Glykogenbestimmung, Traubenzuckerbestimmung), 3. Nachweis gesundheitsschädlicher Medikamente, 4. Nachweis von Conservierungsmitteln, 5. Untersuchung auf Parasiten, 6. bakteriologische Untersuchung (dem Fachmann zu überlassen), 7. Nachweis von Pto-matinen, 8. quantitative Gehaltsbestimmung.

B. Fleischconserven: 1. Sinnenprüfung, 2. Conservierungsmittel, 3. Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in Büchsenconserven, 4. Gehaltsbestimmungen.

C. Würste: 1. Sinnenprüfung, 2. Bestimmung des Wassergehalts, 3. Bestimmung des Eiweissgehalts, 4. Bestimmung des Fettgehalts, 5. Prüfung auf Stärkemehl (qualitativ und quantitativ), 6. Nachweis von Farbstoffen, 7. Nachweis von Conservierungsmitteln, 8. Prüfung auf Verderbenheit.

#### II. Beurtheilung.

Zur *sanitätspolizeilichen Beurtheilung des Zusatzes von Conservierungssalzen zu gehacktem Fleisch* führt R. Ostertag<sup>3)</sup> aus, dass die schweflige-sauren Salze (Meat Preserve Krystall u. s. w.) conservirende Kraft haben und die rothe Farbe des Fleisches längere Zeit zu erhalten vermögen. Kleine Zusätze solcher Salze

1) Forschungsber. 1896, 430.

Ztg. 1896, 696; Pharm. Centralh. 1896, 821.

Milchhyg. 1896, VI, 85.

2) Chem. Ztg. 1896, 703; Pharm.

8) Zeitschr. f. Fleisch- u.



zu Hackfleisch (bis zu 10 g auf 5 kg Fleisch) sind unschädlich. Gesundheitsschädigungen können eintreten, wenn bedeutend mehr Conservirungssalze verwendet, oder wenn die kleine Menge des Salzes nicht gleichmässig in dem Fleische vertheilt ist. Da sich die Grösse des Zusatzes von schwefligsauren Salzen zum Hackfleisch im Einzelfalle der Controle entzieht, ist ein allgemeines Verbot dieses Zusatzes hygienisch gerechtfertigt. Der Zusatz von solchen Conservierungsmitteln kann ferner den Zweck und auch Erfolg haben, minderwerthigem Fleische ein besseres Aussehen zu verschaffen, ferner um mehrere Tage altes Hackfleisch noch als angeblich frisches zu verkaufen und dem Hackfleisch grössere Mengen Wasser beizumischen. Im Allgemeinen setzt der Käufer von Hackfleisch voraus, dass das Fleisch nicht mit Conservierungsmitteln versetzt ist; ein solcher Zusatz ist als Verfälschung anzusehen, wenn er dem Käufer nicht ausdrücklich bekannt gegeben ist.

Die *Conservirung von Fleischwaaren mit Kohlenoxyd* führte nach P. Soltsien<sup>1)</sup> zu recht günstigen Ergebnissen: Fleischstücke mit Fett, die mit Kohlenoxyd behandelt waren, zeigten, während des Sommers im Zimmer eine Reihe von Wochen frei aufgehängt, keinerlei Fäulnisserscheinungen; nach der Zubereitung erwiesen sie sich als schmackhaft und bekömmlich.

G. Ambühl<sup>2)</sup> beobachtete an der Oberfläche von *Fleischconserven* kleine weisse, aus Zinnoxid bestehende Punkte, ohne dass der Geschmack der Proben dadurch gelitten hatte. Längere Zeit gefroren gewesene Conserven hatten ihren frischen Geschmack behalten.

Von C. Amthor<sup>3)</sup> untersuchtes *amerikanisches „Trockenpökelfleisch“* enthielt 70,87 Wasser, 29,68 Trockensubstanz und 7,61% Mineralbestandtheile. Letztere bestanden aus 12 Fleischsalzen, 68,5 Chlornatrium und 19,5% Borax. In 100 g Fleisch waren durchschnittlich 1,5 g Borax, die selbst durch 18stündiges Auswässern nur bis ungefähr zur Hälfte entfernt werden konnten.

Folgende Mittheilungen über *Zusammensetzung und Untersuchungsmethoden von Fleischextract* veröffentlichte L. Grünhut<sup>4)</sup>.

1. Die Liebig'sche Norm, dass das Fleischextract 56 bis 62% in 80%igem Alkohol lösliche Bestandtheile enthalten soll, kann zwar nicht mehr streng im Sinne ihres Autors als Maassstab für die Art der Stickstoffverbindungen angesehen werden, sie eignet sich jedoch sehr gut zur Feststellung der übereinstimmenden Beschaffenheit des Präparates. 2. Die Liebig'sche Methode erfordert jedoch eine kleine Abänderung in Bezug auf die technische Ausführung. 3. Die Bildung eines Urtheils über den Leimgehalt von Fleischextracten (nicht die quantitative Bestimmung des Leimes) wird wahrscheinlich durch die Bestimmung des in 66%igem Alkohol löslichen Antheiles ermöglicht. 4. Weiter dienen zur Beurtheilung: der Wassergehalt, Asche (einschl. Kochsalzgehalt), Gesamtstickstoff, Fettgehalt. 5. Eine Werthbestimmung des Fleischextractes auf Grund des Albumingehaltes ist verfrüht, so lange nicht eingehende Stoffwechselversuche über den Nährwerth der im Fleischextracte enthaltenen Eiweiss-Umwandlungsproducte vorliegen. 6. Die Anwendung des Zinksulfates zu Albuminbestimmungen empfiehlt sich nicht. 7. Bereits der qualitative Nachweis von Pepton im Sinne Kühne's durch die Biuretreaction ist mit Schwierigkeiten verknüpft, die quantitative Bestimmung ist unmöglich.

1) Pharm. Ztg. 1896, 463 u. 682.

2) Chem. Ztg. 1895, 904.

3) Zeitschr. Nahr. Hyg. Waar. 1896, 212.

4) Chem. Ztg. 1896, XX, 800.

Zur Bestimmung des Leims in Fleischextracten und Handelspeptonen hat A. Stutzer<sup>1)</sup> ein Verfahren angegeben.

Das Verhalten von Pepsin beim Erhitzen hat F. A. Thompson<sup>2)</sup> untersucht. Im Handel kommen Zwiebäcke und andere Gebäcke vor, die mit Pepsin verbacken sein und eine specifische Wirkung haben sollen; Thompson fand in der That in einem solchen Kuchen Pepsin. Backversuche unter Zusatz von Pepsin ergaben die völlige Zerstörung des Pepsins in dem fertigen Gebäck. Durch weitere Versuche wurde festgestellt, dass das Pepsin beim Erhitzen auf höhere Temperatur seine Wirksamkeit vollständig einbüsst.

**Fleischvergiftungen.** Nicht selten sind die Fälle, in denen Personen nach dem Genusse von gewöhnlich unschädlichen Fleischspeisen erkranken, ohne dass in denselben ein Giftstoff gefunden werden kann. Die Ursache für das Missglücken des Nachweises sieht Lewin<sup>3)</sup> wohl nicht mit Unrecht darin, dass allein der Verdauungskanal des verdächtigen Thieres einer Untersuchung unterworfen wird, während der Giftstoff bereits aus diesem verschwunden und nur in dem Muskelfleisch vorhanden ist.

**Untersuchungen über Fälle von Fleischvergiftung mit Symptomen von Botulismus;** von E. van Ermengem<sup>4)</sup>. Verf. isolirte aus einem Schinken, der beim Genusse heftige Vergiftungen, selbst Todesfälle verursacht hatte, ohne dass er Anzeichen von Fäulniss aufwies, einen pathogenen Bacillus, *Bacillus botulinus*, der bei den Versuchsthiere die Erscheinungen der Fleischvergiftung hervorrief.

Von J. Poels und J. J. F. Dhont<sup>5)</sup> wurde als Ursache von *Fleischvergiftungen* in Rotterdam Bakterien erkannt. Die Verf. verweisen auf die grosse Nothwendigkeit der bakteriologischen Untersuchung des Fleisches und sind der Meinung, dass das Fleisch in dieser Hinsicht dem Wasser nicht zurückstehen darf.

Kaensche<sup>6)</sup> ermittelte als Ursache einer *Fleischvergiftung* den auch von Poels und Dhont festgestellten Bacillus.

Zur Unterscheidung der Schinken männlicher und weiblicher Schweine; von Lohoff<sup>7)</sup>.

## Conserven und Conservierungsmittel.

**Giftwirkung der schwefligen Säure und ihrer Salze und deren Zulässigkeit in Nahrungsmitteln;** von H. Kionka<sup>8)</sup>. Die schweflige Säure und deren Salze wirken auch in kleinen Mengen und verdünnten Lösungen giftig auf den Organismus ein; sie sind Blutgifte. Zur Conservirung von Fleischwaaren sollten die schweflig-

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895, 568. 2) Bull. of Pharm. 1895, No. 12; Apoth.-Ztg. 1896, XI, 73. 3) D. Med. Ztg. 1896; durch Pharm. Centralh. 1896, 677. 4) Ctrbl. Bakt. Paras. 1896 (I. Abth.) XIX, 442. 5) Pharm. Ztg. 1896, 847 aus Pharm. Weekbl. 1896, 31. 6) Zeitschr. Fleisch-Milchhyg. 1896, VII, 33; Apoth. Ztg. 1896. 7) Zeitschr. Fleisch-Milchhyg. 1896, VII, 30. 8) Ztschr. Hyg. u. Infectiouskrankh. 1896, XXII, 351.

sauren Salze nicht verwendet werden. Wenn man das Schwefeln der Fässer zur Zeit nicht entbehren kann, so sollten doch in 1 Liter Wein und Bier nicht mehr als 20 mg schweflige Säure enthalten sein.

Die *Conservierung von Nahrungsmitteln durch Ueberziehen mit Formaldehydgelatine* hat sich nach Gottstein<sup>1)</sup> nicht bewährt, da die Nahrungsmittel trotz nur kurzer Einwirkung der Formaldehyddämpfe ungeniessbar wurden. Kartoffeln waren völlig geschrumpft und steinhart, Eier zeigten am Eiweiss und Dotter tiefgehende Veränderungen, Fleisch war ebenfalls gehärtet.

*Magnesiumsulfat als Conservierungsmittel*; von A. v. Asbóth<sup>2)</sup>. Verf. fand in einem Conservensalz Magnesiumsulfat. Auch in einem Schinken, dessen Genuss heftige Diarrhöe und Darmkrämpfe verursacht hatte, wurde ein beträchtlicher Gehalt an Magnesiumsulfat festgestellt. Zur Bestimmung des Magnesiumsulfates wurde der Schinken zerkleinert und mit Königswasser ausgekocht. Nach der Zerstörung der Fasern wurde die Flüssigkeit filtrirt und im Filtrate die Magnesia mit Natriumphosphat und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt; behufs Zerstörung der organischen Substanz empfiehlt es sich, das Filtrat einzudampfen und zu veraschen und die Asche weiter zu prüfen.

*Benutzung aromatischer Sulfinsäuren als Conservierungs- und Desinficierungsmittel*<sup>3)</sup>. Es werden insbesondere die Benzolsulfinsäure, die Toluol-, Xylol- und Naphtalinsulfinsäure als Conservierungsmittel verwendet.

*Conserviren von Nahrungsmitteln*<sup>4)</sup>. Die Nahrungsmittel werden mit Paraffin überzogen.

Ueber *verschiedenartige Formaldehydlösungen und deren Wirkungen*; von P. Rosenberg<sup>5)</sup>. Oppermann's Holzlin ist eine etwa 60%ige Lösung von Formaldehyd in Methylalkohol; Rosenberg fügt dieser Lösung noch geringe Mengen Menthol hinzu und nennt die Mischung Holzlinol. Fleisch und andere Nahrungsmittel sollen den Holzindämpfen ausgesetzt, dann mit einer Gelatineschicht überzogen und letztere durch Holzlin gehärtet werden.

*Verfahren und Gefässe zur Conservierung sterilisirter Products*. D. R.-P. 88477 für F. Guilleaume und E. Goltstein in Bonn. Die Sterilisirung und Conservirung erfolgt in einem mit Ventilverschluss versehenen Gefässe mit membranartig wirkenden, nachgiebigen Wänden. Der Ueberschuss des beim Kochen ausgedehnten Inhaltes, z. B. Milch, fliesst durch das Ventil ab, während beim Abkühlen der äussere Luftdruck auf das nachgiebige Gefäss verhindert, dass sich Hohlräume in diesem bilden.

*Verfahren zur Sterilisirung und Conservirung von Nahrungsmitteln und alkoholfreien moussirenden Getränken*. D. R.-P. 88116 für W. Nägeli in Mombach. Die Nahrungsmittel werden durch Erhitzen unter Zusatz geeigneter Säuren steril gemacht und letztere dann durch Basen oder Salze unter aseptischen Cautelen abgestumpft.

Von M. Mansfeld<sup>6)</sup> untersuchte *Conservierungsmittel* waren meist Gemische von Natron- oder Kalisalpeter, Kochsalz und Borax oder Borsäure; eine Probe bestand nur aus unreinem Natronsalpeter.

Das *antiseptische, conservirende Mittel, Stomatol*, ist in Folge des Gehaltes an Terpineol (0,25 bis 10%) und Seife (0,25 bis 5%) wohl zur Conservirung von Lebensmitteln nicht geeignet<sup>7)</sup>.

1) Pharm. Centralh. 1896, 848.

2) Chem. Ztg. 1896, 496.

3) Chem. Ztg. 1896, XX, 710; D. R. P. No. 88058 vom 28. Juni 1895. Dr. F. von Heyden Nachf., Radebeul bei Dresden.

4) Chem.-Ztg. 1896,

XX, 601; Engl. Pat. No. 8325 vom 15. Februar 1895. A. Beveridge, Glasgow.

5) Pharm. Centralh. 1896, 709.

6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk.

1896, 334.

7) Chem. Ztg. 1896, 870.

Eine von A. Lam<sup>1)</sup> untersuchte „*Meat Preserve*“ war eine nahezu 7%ige Lösung von Calciumsulfat. Ein von H. Kämmerer<sup>2)</sup> untersuchtes *Conservierungssalz* enthielt 53 Kalisalpeter, 25 Kochsalz und 22% Rohrzucker.

Ueber Fleisch- und Milchconservierungsmittel s. Fleisch und Fleischpräparate sowie Milch.

*Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung einiger Kindernahrungsmittel, nebst kurzen Angaben über die chemischen Untersuchungsmethoden derselben und den gegenwärtigen Stand der Frage der künstlichen Kinder-Ernährung*; von M. Blauberg<sup>3)</sup>. Die vom Verf. nach allgemein üblichen Untersuchungsmethoden untersuchten Kindernährmittel sind: H. Nestle's Kindermehl, R. Kufeke's Kindermehl, Rademann's Kindermehl, Muffler's sterilisirte Kindernahrung, Frey's Kraftkindermehl, Löflund's Milchwieback, Knorr's feinstes diastasirtes Reismehl, Neues Kindermehl von H. Epprecht, Robinson's Patent Groats, Knorr's Hafermehl, Liebe's Nahrungsmittel in löslicher Form, Voltmer's Muttermilch, Löflund's reine sterilisirte Alpenmilch, condensirt ohne Zucker, Löflund's Kindernahrung, ein Extract zur Selbstbereitung der Liebig'schen Suppe für Säuglinge, Löflund's peptonisirte Kindermilch, Löflund's sterilisirter Milchzucker.

*Hampel's Kindernährmehl* enthielt 7,13 Wasser, 1,61 Mineralbestandtheile, 0,23 Phosphorsäure, 3,99 Fett, 8,66 Stickstoffsubstanz, 12,57 im Wasser lösliche, 59,14 im Wasser unlösliche Kohlenhydrate, 0,54 Cellulose, 0,26 % sonstige stickstofffreie Extractstoffe. Von den Stickstoffsubstanzen waren 79,13 verdauliches Eiweiss, 1,39 lösliche Stickstoffverbindungen und 19,48 % Nuclein. Die mikroskopische Untersuchung ergab die Gegenwart von Weizenmehl und zwar auch unveränderter Stärkekörner.

Die *Zusammensetzung eines Kindermehles* (welches?) fand H. Kämmerer<sup>2)</sup> wie folgt: 3,07 Wasser, 8,12 Fett, 9,47 Stickstoffsubstanz, 42,41 in Wasser lösliche Kohlenhydrate, 34,44 in Wasser unlösliche Kohlenhydrate, 1,24 % Mineralbestandtheile.

*Mit Kupfer behandelte Tomaten*; von Texeira<sup>4)</sup>. Zur Bekämpfung von Bakterienkrankheiten werden die Tomaten vielfach mit Kupferlösungen behandelt; während hierbei Kupfersulfat von Tomaten aufgenommen wird, geschieht das bei Anwendung von kalkhaltigen, alkalischen Kupfermischungen (Bordelaiser Brühe) erst bei höherer Concentration (4—5 %) der letzteren. In 1 kg Tomatenpülpe, die in einem Kupferkessel eingedickt worden war, wurden 198 mg Kupfer gefunden. Verf. kommt zu dem Schlusse, den auch Goivanni Posetto verfißt, dass kupferhaltige Nahrungsmittel absolut verboten sein müssten.

*Zinnhaltige Conserven*. In 1 kg Conserven ohne Brühe wurden von H. Beckurts und P. Nehring<sup>5)</sup> gefunden: bei Spargelconserven 0,205, 0,226, 0,2274, 0,235, 0,2406 0,255, 0,3084, 0,479 und 0,601 g Zinn, bei Erbsen 0,0948 g, bei Bohnen 0,0566, bei Rosenkohl 0,0803 g, bei Sellerie 0,0546 und 0,0764 g und bei Steinpilzen 0,0963 g Zinn. Auch die in den Conserven enthaltene Brühe enthielt kleine Mengen Zinn.

1) Chem. Ztg. 1896, 650.

2) Arch. f. Hyg. 1896, Heft 2.

3) Chem. Ztg. 1896, XX, 71.

4) Boll. chim.-pharm. 1895, 645;

Pharm. Centralh. 1896, 842.

5) Apoth. Ztg. 1896, 584.

Mittheilungen über das *Schwarzwerden der Gemüseconserven in Weissblechdosen* machte A. Rössing<sup>1)</sup>. Bekanntlich wird der moiréeartige Belag der Innenwände der Weissblechbüchsen, in denen Gemüse conservirt war, sowie das Schwarzwerden der Gemüseconserven durch Schwefelzinn verursacht, dem bisweilen eine Eisenverbindung beigemischt ist. Man nahm bisher an, dass in den Gemüseconserven, insbesondere den Erbsen, Schwefelwasserstoff entstehe, der das an den schlecht verzinnnten Stellen der Büchsen durch die Säuren der Conserven aufgelöste Eisen in Schwefeleisen verwandele. Andere nahmen an, der Schwefelgehalt der zum Dichten der Büchsen verwendeten Gummiringe gebe Veranlassung zur Entstehung der Schwefelmetalle. Verf. stellte fest, dass die Conservenbüchsen gut und gleichmässig mit etwa 4% Zinn verzinnt sind. Von der Oberfläche dieses Bleches vermag verdünnte Schwefelsäure kein Eisen aufzulösen; nur an den Schnittflächen und Falzen der Büchse vermag der saure Büchseninhalt Eisen aufzulösen. Metallisches Eisen erleidet in Berührung mit Erbsenconserven keine Veränderung. Auch die Gummiringe sind nicht die Ursache der Bildung von Schwefelzinn. Die Dunkelfärbung der Wände der Conservenbüchsen wird durch die in den Gemüsen, insbesondere den Erbsen enthaltenen, leicht zersetzbaren Schwefelverbindungen verursacht, die unter Bildung von Schwefelzinn auf den Zinnbelag einwirken. Die Stärke der Dunkelfärbung ist von dem Schwefelgehalt und dem Reifegrad des Gemüses abhängig; wenn die Erbsen zu reif sind oder wenn zwischen Ernte und Conservirung eine längere Zeit liegt, tritt die Dunkelfärbung besonders stark auf. Durch Verwendung innen gefirnissierter Blechdosen dürften diese Uebelstände beseitigt werden. Eine braune Färbung der Büchsenwände ist nicht zu beanstanden, wenn nicht auch die Conserven selbst verfärbt sind. Verf. beobachtete beim Oeffnen von Spargelbüchsen das Entweichen von Gas (aus einer Pfundbüchse 51 cc), das hauptsächlich aus Wasserstoff mit wenig Sauerstoff und Kohlensäure bestand und einen an Buttersäure erinnernden Geruch hatte.

*Untersuchung von Conserven*; von M. Mansfeld<sup>2)</sup>. Eine grüne Erbsenconserven enthielt Spuren von Zinn und Zink. Französische Conserven enthielten: Grüne Erbsen 90,6 mg Kupfer, grüne Bohnen 83,3 mg Kupfer, Pfirsiche 65 mg Zinn und 30,6 mg schweflige Säure im Kilogramm. Zwei Proben alte Salami mit eingetrocknetem und schmierigem Rand besaßen einen Säuregrad des Fettes von 142,6 und 120, entsprechend 40,2 bezw. 33,8 % Oelsäure.

Ein einfaches *Verfahren zur Bestimmung von Zink in Nahrungsmitteln* hat L. Janke<sup>3)</sup> angegeben. 50 bis 100 g der Substanz (meist Aepfelschnitte) werden in kleine Schnitzel zerschnitten, 3 Stunden bei 125° getrocknet, alsdann zerrieben, mit

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 38.  
 Waarenk. 1896, V, 334.

2) Ztschr. Nahr. Hyg.

3) Pharm. Ztg. 1896, 800.

25 cc Salpetersäure (Dichte 1,31) und 10 cc conc. Schwefelsäure versetzt und höchstens bei beginnender Rothgluth in einer Platinschale bei aufgelegtem Deckel verascht. Die Veraschung dauert meist 4 Stunden. Die Asche wird mit Salpetersäure eingedampft, mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt, mit Natriumacetat und Essigsäure die Phosphate des Eisens und der Erdalkalien gefällt und aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Zink abgeschieden.

Unter 29 untersuchten Proben *amerikanischer Aepfelschnitte* fand B. Fischer<sup>1)</sup> nur 7, in welchen der Zinkgehalt (0,006 bis 0,105 % Zinkoxyd) quantitativ festgestellt werden konnte. Das Amt hat sich in allen diesen Fällen darauf beschränkt, den Gehalt an Zinkoxyd anzugeben und anheimgestellt, über die Gesundheitsschädlichkeit das Gutachten eines medicinischen Sachverständigen einzuholen. Daraufhin hat alsdann der medicinische Sachverständige des Breslauer Polizei-Präsidiums sich dahin gutachtlich geäußert, dass solche geringe Procentsätze Zinkoxyd gesundheitlich nicht bedenklich seien.

Von 16 Proben *amerikanischer Ringäpfel* enthielten 8 Proben 0,0114 bis 0,0740 % Zink. Eine Probe enthielt neben 0,0707 % Zink noch 0,012 % Mangan. A. Reissmann<sup>2)</sup> schliesst aus dem Befund, dass die Aepfelscheiben mit einer Zinklösung besprenkt seien. Ringäpfel mit so hohem Zinkgehalte bringen beim Kauen auf Zunge und Gaumen einen nachhaltigen Metallgeschmack hervor. Ueber die Art und Weise, wie das Mangan in die Aepfel gelangte, werden nur Vermuthungen ausgesprochen.

W. Schulte<sup>3)</sup> fand 16 Proben von *amerikanischen Aepfelschnitten* zinkhaltig; sie enthielten bis zu 0,1 % Zinkoxyd.

Unter sechs von H. Kämmerer<sup>4)</sup> untersuchten Proben *amerikanischer Aepfelschnitte* enthielten zwei Zink, und zwar 0,0531 bzw. 0,0396 % äpfelsaures Zink.

Von H. Kreis<sup>5)</sup> untersuchte 6 *schweizerische Gemüseconserven* enthielten sämmtlich Kupfer, und zwar Spuren bis 0,1 g in 1 kg Conserven. Drei Proben *amerikanischer Ringäpfel* enthielten 0,03–0,06 g, eine Probe 0,28 g Zinkoxyd in 1 kg.

#### Getreide. Mehl. Brod. Backwaaren.

*Getreide. Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus*; bearbeitet von von Weinzierl<sup>6)</sup>.

*Deutschen und russischen Roggen* untersuchte Max Fischer<sup>7)</sup> hinsichtlich ihrer äusseren Beschaffenheit, ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Backfähigkeit und gelangte auf Grund seiner Untersuchungen zu folgenden Schlussfolgerungen:

Die Backfähigkeit ist innerhalb gewisser Grenzen ein relativer Begriff, da dieselbe relativ abhängig ist von der besonderen Behandlungs- und Bereitungsweise des Teiges. Wenn ferner der russische Roggen, und sei es auch nur in geringem Umfange, specifische innere Vorzüge gegenüber dem deutschen besitzen mag, so dürfte immerhin doch wohl nur der grössere

1) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts d. Stadt Breslau 1894–1895.

2) Pharm. Centrallh. 1896, 248. 3) Chem. Ztg. 1896, 376.

4) Ebenda 759. 5) Ebenda 546. 6) Zeitschr. f. Nahr., Hyg., Waarenk. 1896, 25. 7) Centrallbl. f. agr. Chem. XXIV, 769.

Proteingehalt der absoluten Menge nach dabei den Ausschlag geben. Ist letzteres der Fall, so ist kein Grund vorhanden, dass nicht auch durch irgend einen besonders proteinreichen deutschen Roggen dieselbe Wirkung zu erzielen sei.

Ueber die *Ausbeute des Getreides beim Mahlen*; von M. Balland<sup>1)</sup>. Die Flach- und Hochmüllerei liefern fast die gleiche Ausbeute (75 $\frac{1}{2}$ %) an backfähigem Mehle. Der Fortschritt in der Neuzeit liegt wesentlich in der grösseren und sicheren Reinigung der Mehle von Unkraut und Fremdkörpern, sowie in der glatten Trennung der verschiedenen Mehlsorten. Die feinsten, nur zu Luxusgebäck verwendeten Mehle zeigen den geringsten Nährwerth; am geeignetsten zur Ernährung ist ein Brod, das aus dem Gemisch aller Mehlfractionen bereitet ist.

Ueber die *unmittelbaren Bestandtheile des Getreideklebers*; von E. Fleurent<sup>2)</sup>. Wie Verf. bereits früher nachgewiesen hat, bilden das Glutencasein und das Glutenfibrin die wichtigsten Bestandtheile des Klebers; sie unterscheiden sich wesentlich dadurch von einander, dass das Glutencasein ein schwach gelbliches Pulver ist, das auch nach langer Berührung mit Wasser pulverig bleibt, während das Glutenfibrin wesentlich gelber gefärbt ist und ausserordentlich leicht zu einem dicken Kleister zusammenbackt. Es ist daher die Annahme wahrscheinlich, dass der Kleber seine klebende Eigenschaft dem Glutenfibrin und seine Festigkeit dem Glutencasein verdankt. Zur Untersuchung des Klebers verschiedener Getreidearten hat Verf. eine Methode angegeben und in verschiedenen Mehlsorten den Gehalt an Kleber und den Gehalt des Klebers an Glutenfibrin bestimmt.

Ueber die *Einwirkung des Chloroforms auf Stärke*; von Franz Musset<sup>3)</sup>.

Im Verfolge seiner Studien über Cerealien hat M. Balland<sup>4)</sup> eine auf den *Mais* bezügliche Untersuchung veröffentlicht, welche den Nahrungswerth dieser Getreideart höher als den der einheimischen Getreidearten erscheinen lässt. Mais ist nämlich an Stickstoff und Phosphaten ebenso reich wie diese, enthält aber drei- bis viermal so viel Fett. Dies gilt sowohl für den in Frankreich und in Europa überhaupt gewachsenen Mais als für den in den Vereinigten Staaten und in Argentinien gezogenen; die Differenz der Farbe und Grösse macht dabei keinen Unterschied.

Ueber den *Nährwerth von Brod aus Mehlen verschiedener Feinheit*; von Aimé Girard<sup>5)</sup>.

Ueber den *Nährwerth der Mehle und über die öconomischen Consequenzen eines übertriebenen Beuteln*; von M. Balland<sup>6)</sup>. Auf Grund der Analysen der Producte der einzelnen Mahlungen sucht Verf. den Nachweis zu liefern, dass ein übertriebenes Beuteln des Getreides für Frankreich von den schwerwiegendsten Folgen sein würde.

Die *mikroskopische Untersuchung von Mehl* lässt sich nach Lange<sup>7)</sup> auf folgende Weise erleichtern:

Man kocht die gut gemischte Durchschnittsprobe mit 20 cc concentrirter Schwefelsäure und etwa 1 Theelöffel voll wasserfreiem Kupfersulfat so lange, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dann fällt man dieselbe

1) Rev. intern. falsif. IX, 94. 2) Compt. rend. 123. 327—30; durch Chem. Ctrbl. 1896, II, 631. 3) Pharm. Centralh. 37. 587/88. 4) Compt. rend. 1896, 1004.

5) Compt. rend. 122. 1309—13 und 1382—88; durch Chem. Ctrbl. 1896, II, 505 u. 506. 6) Compt. rend. 122. 1496—98.

7) Zeitschr. f. angew. Mikrosk. 1896, 369.

in ein Spitzglas, verdünnt mit Wasser bis zu 250 cc und überlässt das Ganze der Ruhe, wobei alle Haare und verkieselten Zellen zu Boden fallen. Mittelest einer Pipette lassen sich dieselben dann bequem aus der Flüssigkeit herausholen und mikroskopisch untersuchen.

Der *Nachweis von Lolium temulentum im Roggenmehl* wird in der Weise geführt, dass das Mehl mit 85%igem Alkohol extrahirt, der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt und der nunmehr verbleibende Rückstand auf Saponingehalt geprüft<sup>1)</sup>.

Ueber *Untersuchungen von Mehl und über das Fett von Weizen- und Roggenmehl*; von Ed. Spaeth<sup>2)</sup>. Auf Grund seiner Arbeit kommt Verf. zu folgenden Ergebnissen:

1. Zur Bestimmung des Fettgehaltes in den Mehlen, sowie in Vegetabilien überhaupt eignet sich als Extraktionsmittel nur leichtsiedender Petroläther. Die Fettbestimmung vermag über den Feinheitsgrad eines Mehles Aufschluss zu geben, da der Fettgehalt mit der Zunahme der Kleienbestandtheile, also in den gröberen Mehlen, in einem gewissen Verhältnisse steht. 2. Das im Mehlkörper der Weizenmehle vorhandene Fett zeigt eine andere Zusammensetzung, als das in den Schalentheilen vorhandene; das letztere ist reicher an ungesättigten Fettsäuren. Es ist daher möglich, dass das im Mehlkörper vorhandene Fett eine Polymerisation oder Oxydation in Folge der Ablagerung als Reservestoff erfahren hat. 3. Die Fette des Weizen- und Roggenmehles weisen eine ziemliche Verschiedenheit auf, und kann dieser Unterschied sogar zur Identificirung dienen, wenn sehr feine Mehle vorliegen. Eine Nachweis von Mischungen von gröberem Roggen- und Weizenmehl ist chemisch (d. h. durch die Bestimmung der Jodzahl) nicht möglich. Die Brechungsindices der Fette des Weizens und Roggens verhalten sich verschieden. Der Brechungsindex des Fettes vom Weizenmehl steht im umgekehrten Verhältnisse zur Jodzahl, derjenige des Roggenmehlfettes wächst mit der gröberen Beschaffenheit des Mehles. 4. Beim stärkeren Austrocknen des Mehles sowohl, wie beim längeren Erhitzen des Fettes (auch anderer vegetabilischer und thierischer Fette) wird das Jodabsorptionsvermögen des Fettes in Folge der Polymerisation der ungesättigten Fettsäuren stark beeinflusst und viel niedriger. Das Ausziehen des Fettes geschieht daher am besten auf kaltem Wege mit Petroläther und Verjagen des letzteren, sowie Trocknen des Fettes im Wasserbade unter Durchleiten von Wasserstoff. 5. Das Fett von älterem, feucht gewordenem Mehle zeigt eine niedrigere Jodzahl als das aus einem normalen Mehle.

Zur *quantitativen Bestimmung der Rohfaser im Mehl* hat G. Lebbin<sup>3)</sup> sich folgender Methode bedient:

3—5 g Mehl oder Kleie werden, wenn nöthig, soweit zerkleinert, dass das Ganze durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite geht. Alsdann wird die Substanz in einem geräumigen Becherglase mit 100 cc Wasser fein verrührt, so dass keine Klümpchen vorhanden sind. Das Gemisch wird erhitzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, damit die Stärke vollständig quillt und auch die wasserlöslichen Bestandtheile sich auflösen; dann werden 50 cc Wasserstoffsuperoxyd, 20%, zugesetzt und noch 20 Minuten gekocht. Hierzu sind während des Kochens 15 cc 5%igen Ammoniaks in kleinen Portionen von etwa 1 cc zuzugeben. Nach vollendetem Zusatz ist das Kochen noch 20 Minuten fortzusetzen, dann ist heiss durch ein gewogenes Filter zu filtriren, mit siedendem Wasser auszuwaschen, zu trocknen und zu wiegen. Von dem Rückstande ist der Aschengehalt in Abzug zu bringen. Bei sehr stickstoffreichen Körpern ist auch der mit 6,25 multiplicirte Gehalt an Stickstoff vom Rückstande abzurechnen.

1) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. Waarenk. 1896, 252.  
Lebensm. 1896, III, 251.

2) Forschungsber.  
3) Pharm. Ztg. 1896, 881.



Zur *Bestimmung der Backwerthe der Mehle* empfiehlt Aimé Girard<sup>1)</sup> die *Bestimmung der Trümmer, der Hülsen und des Keimes, welche die Beschaffenheit des Brodes verschlechtern*, nach folgender Methode:

Man rührt 10 g des Mehls mit lauem Wasser zu einem Brei an, lässt diesen  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen und behandelt ihn dann unter Wasser nach der gewöhnlichen Art, wie man den Kleber abscheidet. Hierbei werden alle Hülstenreste u. s. w. mit der Stärke weggeführt; da sie grösser sind als die Stärkekörner, kann man sie auf einem sehr feinen Seidensieb, etwa No. 220, sammeln und so von der Stärke trennen. Es haben aber nicht alle hierbei zurückbleibenden Theilchen gleichen Einfluss auf die Güte des Mehles. Die Reste des Pericarp, der Testa und der Haare bleiben inactiv und sind nicht schädlich. Nur die ganze Kleie, die Reste der inneren Membran und die Keime sind schädlich, weil sie das Brod schwarz und schwer machen und durch das Ranzigwerden des Oeles dem Mehl einen seifigen Geschmack geben. Um die Menge dieser schädlichen Beimengungen zu bestimmen, vertheilt man die auf dem Seidensieb zurückbleibenden Trümmer in einer Mischung gleicher Theile Glycerin und Krystallsyrup (Glykose und Dextrin), deren Zähigkeit und Dichte so gross ist, dass die Trümmer darin suspendirt bleiben, und bringt einen Tropfen des Gemisches in ein  $\frac{1}{10}$  mm tiefes Gefäss, dessen Boden in Quadrate von 1 mm Seitenlänge getheilt ist. Man zählt bei 60—80facher linearer Vergrösserung die Menge der in den einzelnen Quadraten vorhandenen Gewebstrümmer und bestimmt deren Art. Jedes Quadrat enthält die in  $\frac{1}{10}$  cc der Suspension vorhandenen Gewebstrümmer und daraus und aus der Menge der Suspension erhält man die Menge aller und der schädlichen Gewebstrümmer.

Die erhaltenen Zahlen sind sehr gross. So enthielt 1 g feinstes Mehl 1800 Trümmer vom Pericarp, 300 von der Testa, 400 von den Haaren, also 2500 unschädliche und 700 Membran-, 200 Keimreste, keine unversehrte Kleie, zusammen also 900 schädliche Trümmer. Ein unreines Mehl dritter Güte enthielt 19100 unschädliche, 25000 schädliche Trümmer, darunter 6500 Stück unversehrte Kleie. Das Verfahren eignet sich nach Verf. gut zur Identificirung von Mehl, für wissenschaftliche Untersuchungen und zur Beurtheilung des Werthes eines Mahlprocesses.

Ein von O. Champion<sup>2)</sup> empfohlenes Verfahren zur *schnellen Untersuchung der Qualität eines Mehles* kann immerhin als Anhaltspunkt für die weitere Untersuchung gelten.

Man verschafft sich zuerst zwei Serien zu je drei Mehlsorten, von denen die eine Serie durch Cylinder-, die andere durch Steinmahlung hergestellt ist (letztere sind stets von etwas blauerem Ton). Die drei Muster der beiden Serien werden mit 00, 0 und I. Qualität bezeichnet. Bei Ausführung der Untersuchung benutzt man ein geschwärztes, etwas raues Brettchen, auf welches man je einen Kaffeelöffel der Mehle der drei Typen der ersten oder zweiten Serie, sowie der zu untersuchenden Proben in Form länglicher Rechtecke und in gleichen Abständen neben einander derart ausbreitet, dass zwischen je zwei Typen eine gleichstarke Probe des zu untersuchenden Mehles zu liegen kommt. Nachdem nun die Plätze der fünf Mehlsorten mit Bleistiftmarken versehen worden sind, bedeckt man mit einer gut abgetrockneten Glasplatte und lässt unter leichtem Drucke die Ränder der Mehlhäufchen zusammenfliessen. Man taucht dann den ganzen Apparat vorsichtig in schiefer Lage unter Wasser. Es zeigen sich bei den Mehlen

1) Compt. rend. 1895, 121. II. 858; durch Chem. Ctrbl. 1896, I, 318.

2) Annal. de Pharm. 1896, 2. 10.

interessante Farbenunterschiede; der Typus 00 erscheint von sehr blasser, gelber Rahmfarbe, 0 ist mehr gelb gefärbt, die 1. Qualität besitzt noch tiefere Färbung. Der Vergleich der Farbenunterschiede zeigt, welcher Kategorie das zu untersuchende Mehl angehört. Ein blaues Mehl ist gewöhnlich von schlechter Beschaffenheit und liefert ein Schwarzbrod, das schwierig in die Höhe treibt.

Zum *Nachweis der Blaufärbung von Mehl mit Anilinblau* giebt C. Violette<sup>1)</sup> folgendes einfache Mittel an. In eine flache Schüssel wird eine 2—3 mm dicke Wasserschicht gegeben und darauf ein Stück Filtrirpapier gelegt, welches man mit dem verdächtigen Mehl bestreut. Bei Gegenwart von Anilinblau entstehen schwarze kleine Punkte, welche bald grösser werden und sich in kreisrunde, blaue Flecke von einigen Millimeter Durchmesser verwandeln, welche im Mittelpunkt dunkeler gefärbt erscheinen.

Zum *Nachweis des Mutterkorns im Mehl* resp. über Modificationen der hierfür vorhandenen Methoden giebt E. Spaeth<sup>2)</sup> eine Anleitung. Zum mikroskopischen Nachweis empfiehlt er die Wittmack'sche Methode der Abtrennung mittels Chloroform in folgender Ausführung:

Eine 20 cm lange,  $2\frac{1}{2}$  cm breite, an dem einen Ende etwas verschmälerte, hier 3—4 cm lange und 0,75 bis 1 cm breite Röhre wird mit einem Korkstopfen gut verschlossen. In die Röhre bringt man 20 g des fraglichen Mehles, giebt Chloroform hinzu, dass sie zu  $\frac{3}{4}$  gefüllt ist, schüttelt, füllt mit Chloroform auf und centrifugirt 1—2 Minuten lang, nach welcher Zeit sich das etwa vorhandene Mutterkorn nebst anderen specifisch leichteren Bestandtheilen (Haaren, Kleienbestandtheilen etc.) oben angesammelt hat. Man nimmt diese Schicht mit Hülfe eines Scalpells weg und bringt sie in ein Porcellanschälchen. Aus der Röhre entfernt man den Inhalt durch Oeffnen des Stopfens, giebt eine neue Menge Mehl in die Röhre und verfährt wie vorher. Der Schaleninhalt kann nochmals mit Chloroform behandelt und getrennt oder auch gleich durch Kochen mit etwas salzsaurem Wasser verkleistert werden, worauf man die sich bemerkbar machenden rothbraunen Mutterkornstückchen mikroskopisch in Chloralhydratlösung untersucht.

Auch Roggen- und Weizenmehl (erkennbar an der verschiedenen Beschaffenheit der Kleienbestandtheile, besonders der Haare) kann mit Hülfe dieser Ausführung der Chloroformmethode leicht unterschieden werden. — Zum chemischen Nachweis des Mutterkorns empfiehlt Spaeth die E. Hoffmann'sche, von A. Hilger modificirte Methode. Man lässt den isolirten Rückstand mit 10 cc Aether und 10 Tropfen Schwefelsäure (1:5) mehrere Stunden (bis 1 Tag) in einem verschlossenen Kölbchen stehen, filtrirt, bringt das Filtrat durch Auswaschen mit Aether auf 20 cc und versetzt diese Lösung mit 10—15 Tropfen einer in der Kälte gesättigten Lösung von doppelkohlensaurem Natron, worauf die bekannte Farbreaction eintritt.

Ueber die *Vertheilung der stickstoffhaltigen und Mineralsubstanzen im Brod*; von M. Balland<sup>3)</sup>. Entgegen den Angaben von Rivot und Barral kommt der Verf. zu dem Ergebnisse, dass

1) Bullet. soc. chim. 15, 456.

2) Pharm. Centralh. 1896, 542.

3) Compt. rend. 1895, 121. 786.

der Gehalt an Asche und stickstoffhaltigen Substanzen in der Rinde und Krume keine Unterschiede aufweist, wenn beide gleichmässig von Wasser befreit werden. Ebenfalls entgegen der von Rivot und Barral vertretenen Meinung, findet Verf., dass beim Backen des Brodes keine Zerstörung der organischen Substanz stattfindet. Die Bestandtheile des Mehles werden in der Weise verändert, dass die Fettsubstanz vermindert, der Gehalt an Zucker vermehrt wird, eine nennenswerthe Gewichtsveränderung findet daher nicht statt. Man kann also den Schluss ziehen, dass das getrocknete Brod nicht mehr Nährstoff enthält als das angewandte getrocknete Mehl, und hieraus folgt weiter, dass man durch Bestimmung des Wassers im Mehl berechnen kann, welche Menge Brod von einem gewünschten Wassergehalt das Mehl liefert, und ferner, dass man durch die gleichzeitige Bestimmung des Wassers im Brod und im Mehl sich vergewissern kann, ob bei Bereitung des Brodes ein übertriebener, unerlaubter Wasserzusatz gemacht wurde.

Ueber die *Ursachen der Dunkelfärbung des Brodes (Schwarzbrod)* liegen folgende Mittheilungen vor. Nach J. Chappuis<sup>1)</sup> veranlasst Diastase im Teig eine Gährung, verwandelt im Ofen die Stärke in Dextrin und Glykose, verändert auch den Kleber, so dass das Brod sauer und dunkelfärbig wird. Die Wirkung dieser Diastase, welche sich hauptsächlich im Samen-Tegument und im Keim, daher in den geringeren Mehlsorten findet, lässt sich durch Wasserstoffsuperoxyd beseitigen, so dass man durch — übrigens doch nicht unbedenklichen (Red.) — Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd auch aus geringen Mehlen weisses Brod erzeugen kann. — Nach L. Boutroux<sup>2)</sup> kann völlig getrockneter Kleber das Brod dunkel färben, ebenso Kleie, wenn sie bei Gegenwart von Wasser der Luft ausgesetzt ist. Aber weder Kleber noch Kleie kann durch Gährung die Farbe des Brodes beeinflussen; Sauerteig übt keinen schädlichen Einfluss, sondern er schützt das Brod vor dem Dunkelwerden.

J. Vanderplanken<sup>3)</sup> verwirft die Verwendung vom Campecheholztinctur zum *Nachweis des Alauns im Brod* ebenso wie zum Nachweis von Alaun im Mehl, da bei altem Mehle die gelbe Säurereaction mit Campecheholztinctur auftritt, bei Brod, welches schon von Natur sauer ist, sich dieser Uebelstand sofort bemerkbar macht. Versucht man mit Natriumcarbonat, Ammoniak etc. zu neutralisiren, so geben alle diese Basen mit der Tinctur Färbungen, welche die specifische Reaction auf Alaun verdecken. Vanderplanken fand nun, dass man die Säure ganz gut mit präcip. Calciumcarbonat neutralisiren könne, ohne dass die bei Anwesenheit von Alaun auftretende blaue Reaction litte.

Man verreibt 10 bis 20 g Brod mit Wasser zu einem Brei, giebt etwas alkalifreies Kochsalz hinzu, und darauf 10 Tropfen frische Campecheholz-

1) Compt. rend. 120, 933.

2) Ebenda 934.

3) Annal. de Pharm. Louvain 1896, No. 5.

tinetur und allmählich 5 g gefälltes Calciumcarbonat. Das Ganze wird gut verrieben und mit Wasser in ein Becherglas bis zu einem Volumen von ca. 100 cc gespült, worauf sich nach einigen Minuten Absitzens die obenstehende Flüssigkeit bei reinem Material rothviolett, bei Anwesenheit von Alaun aber graublau bis tiefer blau gefärbt zeigt. In 1 kg Brod lässt sich auf diese Weise noch 1 g Alaun nachweisen.

Laumonier<sup>1)</sup> tritt für die *Bedeutung des Graham-Brodes* ein, welches nicht nur aus dem mehligem Kern des Getreidekornes, sondern auch mit Benutzung des Keimes und der stärkehaltigen Theile, welche der feinen Kleie anhaften, gewonnen wird. Ausser auf den Mehrgehalt an Stickstoff gegenüber dem gewöhnlichen Pariser Weissbrod legt Verf. noch besonderen Werth auf den Mehrgehalt an Phosphaten.

Um ein Ideal-Brod zu erhalten, d. h. in welchem alle Eisweisssubstanz des verwendeten Getreidekornes enthalten ist, muss eine Aenderung des jetzt in Deutschland herrschenden Mahlsystems herbeigeführt werden; die Maschinen dürfen nur die Holzfaserschicht, nicht aber gleichzeitig auch einen beträchtlichen Theil der Kleberschicht als Kleie liefern. Ein solches Verfahren der Getreidemüllerei hat schon vor einigen Jahren Stefan Steinmetz eingeführt. Derselbe bäckt ein Brod „*Kraftbrod*“ genannt, dessen Proteingehalt sich auf 11 % bezieht und welches 42 % Wasser enthält (Gelink'sches Brod = 50 % Wasser). Der Eiweissgehalt des Kraftbrodes von Steinmetz ist also im Vergleiche zum Roggenbrode alter Bereitungsweise (6,1 % N-Substanz) beinahe um das Doppelte höher<sup>2)</sup>.

Ueber das mit Umgehung des Mahlprocesses nach patentirtem Verfahren hergestellte *Gelink'sche Kornbrod* siehe die Mittheilungen in Pharm. Centralh. 1896, 80 u. 145.

*Analysen eines Aleuronat-Kornbrodes und eines Leichtnährbrodes* veröffentlichte A. Gowalowski<sup>3)</sup>.

Das sog. *Brodöl*, welches zum Bestreichen der sog. angeschobenen Brode dient, ist nach L. Hanemann<sup>4)</sup> nichts Anderes als ein fast geruchloses Mineralöl, vor dessen Verwendung wegen seiner eventl. gesundenachtheiligen Folgen dringend zu warnen ist.

Auch die von Dunbar<sup>5)</sup> mitgetheilten Beobachtungen und Versuche genügen, um jeden Sachverständigen vor der Aussage, dass der „bestimmungsgemässe Gebrauch“ des Patentbrodöls hygienisch einwandfrei sei, zu warnen.

Der *Nachweis von Eigelb in Backwaaren und Mehlconserven* führte wiederholt zu Controversen lediglich deshalb, weil dem Nahrungsmittelchemiker keine Kriterien an die Hand gegeben waren, mit Hülfe deren ein Eidotterzusatz in Mehlpräparaten hätte unumstösslich festgestellt werden können. Die quantitative Fettbestimmung ist als ausschlaggebend nicht anerkannt worden, und ebenso die Farbreactionen vermittels Salpetersäure und die Bein'sche quantitative Phosphorsäurebestimmung in dem veraschten Aetherextract. Ungeachtet dieser Misserfolge hat es E. Späth<sup>6)</sup> unternommen, das Fett des Eigelbs und des Weizenmehles (fast ausschliesslich für Mehlconserven angewendet) einer vergleichenden Untersuchung in Rücksicht auf die beiderseitigen chemischen und physikalischen Constanten zu unterwerfen und die erhaltenen Resultate bei der Prüfung von Mehlpräparaten zu verwenden wie aus den gegebenen Zusammenstellungen ersichtlich ist. Die er-

1) Bull. gén. de Thérapeutique 1896, 180. 819; d. Chem. Ztg. 1896, 148.

2) Pharm. Centralh. 1896, 145.

3) Pharm. Centralh. 1896, 238.

4) Chem. Ztg. 1896, 1023.

5) Deutsche med. Wochenschr. 1896,

33; Apoth. Ztg. 1896, 56.

6) Forschungsber. u. s. w. 1896, 49. 297.

heblichen Unterschiede in der Jodzahl und Refractometerzahl der extrahirten „Fette“ — die der Kürze wegen unter Aether-extract verstanden werden sollen — dürften darnach als brauchbare Kriterien für Feststellung von Eigelbzusatz zu gelten haben; eine Jodzahl von über 98 würde die Abwesenheit von Eigelb in Backwaaren beweisen. Späth extrahirt zum gedachten Zwecke 100 bis 200 g des fein zerriebenen trocknen Mehlfabrikats im Soxhlet'schen Apparat oder durch eintägiges Stehenlassen im Kolben unter öfterem Umschwenken und unter Nachwaschen des Rückstandes mit Aether, nach Abdestilliren des letzteren wird der Rückstand mit leichtsiedendem Petroläther aufgenommen. Hat man gut absetzen lassen, so wird durch ein kleines Filter filtrirt, der Petroläther verjagt und das Zurückbleibende in den Wassertrockenschrank gebracht. Neben der Bestimmung der Jodzahl, die genau nach v. Hübl auszuführen ist, und der Refractometerzahl, kann auch noch die Bestimmung der Phosphorsäure in dem gereinigten Fettauszuge von Belang sein, wenn hierbei die im Mehle vorhandene Phosphorsäure nicht ausser Acht gelassen wird. Ein Phosphorsäuregehalt unter 0,005 % würde für das Fehlen von Eigelb in Mehlpräparaten zugleich mitbeweisend sein.

Der *Nachweis des Eigelbes (Eidotters) in Mehlfabrikaten*; von Bein<sup>1)</sup>. Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit und Erläuterungen zum Bein'schen Verfahren.

*Quäker Oats.* Nach einer Analyse von A. Smita<sup>2)</sup> enthält dieses aus amerikanischem Weisshafer hergestellte Präparat 61,8 stickstofffreie Extractstoffe, 16,12 Eiweisskörper, 1,6 andere stickstoffhaltige Körper, 6,2 Fett, 10,4 Wasser, 2,27 Asche (wovon 0,565 % Phosphorsäure) und 19,1 % in Wasser lösliche Stoffe.

*Verwerthung verdorbenen Mehls.* Um ein feuchtgewordenes oder gekeimtes Mehl, welches dadurch theilweise verdorben ist, zu einem vollkommen guten Brode zu verbacken, wurden früher Kupfervitriol oder Alaun angewendet. Als Ersatz für diese schädlichen Stoffe bezeichnet Bersch<sup>3)</sup> den Zusatz von Kalkwasser zum Sauerteige, welchen schon Liebig empfohlen hat. Man nimmt 26 bis 27 Theile Kalkwasser auf 100 Theile Mehl, wodurch die freien Säuren, welche lösend auf den Kleber einwirken, neutralisirt werden und auch das Cerealin unwirksam gemacht wird. — Nach dem von Lehmann angegebenen Verfahren kann auch das von ausgewachsenem Getreide stammende Mehl gut zu Brod verbacken werden, wenn man bei der Teigbereitung statt der üblichen Menge von 1 % Kochsalz, die doppelte Menge, also 2 % zufügt, wodurch der Kleber solchen Mehles dann seine ursprüngliche Beschaffenheit erhält.

Die Königliche Versuchsstation Möckern konnte unter 45 eingesendeten Mustern von sogenannter *Roggenkleie* 7 als mit 50 bis 60 % *Kartoffelfaser verfälscht* beanstanden; zur Identificirung der gemahlenen Kartoffelfaser ist der Gebrauch des Mikroskopes unumgänglich nothwendig. Wie lohnend die Fälschung ist, erhellt daraus, dass der Roggenkleie (mit ca. 15 % Protein und ca. 8 % Fett) ein Product beigemengt wird, welches nur (die Kartoffelfaser) 4 bis 5 % Protein und 0,5 bis 1 % Fett enthält und mithin nur zu einem Drittel dem Nährgeldwerth der Roggenkleie entspricht<sup>4)</sup>.

1) Forschungsber. u. s. w. 1896, 296.

3) d. Pharm. Centralh. 1896, 227.

2) Pharm. Post 1896, No. 5.

4) Pharm. Centralh. 1896, 181.

## Honig.

Werthvolle Beiträge zur *Prüfung des Honigs* lieferte Ernst Beckmann<sup>1)</sup>. Verf. stellte zunächst mit R. Müller Versuche über das von König und Karsch angegebene Alkoholfällungsverfahren an. Die Alkoholfällungen betrugen 3,9 bis 42,2 %, sie drehten sämmtlich nach rechts (spec. Drehung = 41,7 bis 165,8°). Alle Honige, auch die rechtsdrehenden, drehten nach der Alkoholfällung nach links. Zusammen mit H. Melzer wurden weiter folgende Untersuchungen ausgeführt:

A. Nachweis von Stärkesirup und Handelsdextrin mit Methylalkohol und Jodlösung. Auf Zusatz von Methylalkohol entstehen in concentrirten Lösungen von Stärkesirup und Handelsdextrin starke weisse Fällungen; dextrinhaltiger Naturhonig giebt unter diesen Umständen ein geringes feinflockiges Gerinnsel. Stärkesirup und Dextrin geben mit weingelber Jod-Jodkaliumlösung die rothbraune bezw. violettrothe Erythro-dextrinreaction, Honig giebt diese Reaction nicht.

B. Dialyse von Stärkesirup und Honig. In wässriger Lösung diffundirten Stärkesirup und Honig vollständig, und zwar letzterer am raschesten; in methylalkoholischer Lösung blieben die in Methylalkohol unlöslichen Dextrine zurück.

C. Folgeweises Behandeln mit Methyl- und Aethylalkohol. Während Methylalkohol in Coniferenhonig und Lösungen von festem Stärkezucker nur einen sehr geringen Niederschlag oder eine Trübung hervorruft, werden durch Aethylalkohol sehr starke Niederschläge (46 bis 50 % der angewandten Substanz) erzeugt. Die in Methylalkohol löslichen Bestandtheile des Stärkesirups geben ebenfalls mit Aethylalkohol noch starke Niederschläge.

D. Prüfung der verschiedenen Dextrine auf Vergährbarkeit. Es blieben mit Presshefe unvergohren von den Dextrinen aus Coniferenhonig 17; aus festem Stärkezucker, mit Aethylalkohol gefällt 27; aus Stärkesirup, mit Aethylalkohol gefällt 40; aus Stärkesirup, mit Methylalkohol gefällt 62 %. Vom reinen Tannenhonig blieben 17, vom Stärkesirup 43 % unvergohren.

E. Prüfung auf Stärkesirup und festen Stärkezucker mit Methylalkohol und Baryt. 1. Qualitative Prüfung: 5 cc Honiglösung (90 g Honig in 100 cc Lösung) werden mit 3 cc einer 2 %igen Barylösung und mit 17 cc käuflichem Methylalkohol versetzt. Bei reinem Honig bleibt die Mischung klar oder sie wird nur schwach flockig, bei Gegenwart von Handelsdextrin, Stärkesirup oder festem Stärkezucker entsteht eine deutliche Fällung. 2. Quantitative Prüfung: Man verfährt wie vorher, filtrirt durch einen Gooch'schen Tiegel, wäscht den Niederschlag mit 10 cc Methylalkohol und 10 cc Aether aus, trocknet ihn bei 55 bis 60° und wägt ihn. Die Niederschläge wogen im Mittel bei Lösungen von Dextrin auf je 1 g Substanz 0,916 g, von Stärkesirup auf 1 g Substanz 0,455 g und von festem Stärkezucker auf 1 g Substanz 0,158 g. Bei Mischungen von Coniferenhonig mit den Stärkefabrikaten wurden Zahlen erhalten, die beweisen, dass die Grösse der Fällung fast nur von der Menge der Zusätze von Stärkesirup u. s. w. abhängig ist. Reiner Stärkezucker und Invertzucker sind nur äusserst schwer, meist gar nicht nachweisbar, da sie in den Honig keine diesem fremde Stoffe hineinbringen.

F. Honig mit Honigthau. Honigthau, von Ahornblättern abgewaschen, verhält sich ganz wie Stärkesirup, giebt aber mit Jod nicht die Erythro-dextrinreaction; Methylalkohol fällt Dextrine; Baryt und Methylalkohol

geben Niederschläge, sowohl in reinen Honigthauauflösungen als auch in Mischungen mit Honig.

G. Honige, welche von Bienen beim Verfüttern von Stärkesirup eingetragen wurden, verhielten sich wie gewöhnlicher Honig, gaben mit Methylalkohol nur eine schwache Trübung, ebenso mit Baryt und Methylalkohol, und mit Jodlösung nicht die Erythrodextrinreaction.

H. Prüfung auf Melasse. Melasse giebt mit Bleiessig und Methylalkohol starke Fällungen; während reiner Honig durch das Fehlen der für die Melasse charakteristischen Raffinose so gut wie keine wägbaren Niederschläge giebt, vorausgesetzt, dass in einer Verdünnung gearbeitet wird, wo Bleisubacetat allein eine Fällung nicht hervorruft. Nach diesem Verfahren lassen sich noch 10 % Melasse leicht nachweisen.

O. Künmann und A. Hilger<sup>1)</sup> stellten umfangreiche Versuche über das *rechtsdrehende dextrinartige Kohlenhydrat des Honigs* an. Zunächst wurde das Verhalten verschiedener Hefenarten zu diesem Körper mit folgendem Ergebniss geprüft:

1. Es ist absolut nöthig, bei Gährversuchen stets mit Reinculturen zu arbeiten, weil nur hierdurch zuverlässige Ergebnisse erhalten werden können.

2. Bezüglich der Vergährbarkeit des „dextrinartigen Kohlenhydrates“ der rechtsdrehenden Naturhonige ergibt sich, dass:

- a) Weinhefen dasselbe nur in sehr geringer Menge zu vergähren im Stande sind;
- b) Bierhefen in allen Fällen bedeutend energischer wirken als die Weinhefen, aber dennoch höchstens die Hälfte aufzuehren;
- c) *Saccharomyces Pombe* dasselbe vollständig aufzuehrt.

Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich auf die Abscheidung und nähere Charakterisirung des Honigdextrins. Das Endproduct stellte ein schneeweisses, fast geschmackloses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar und bestand aus Achroodextrin (wahrscheinlich identisch mit dem von Lintner dargestellten diastatischen Achroodextrin und dem von Mittelmeier aus Bierwürze erhaltenen Achroodextrin und einem Disaccharid (Maltose).)

Ernst Beckmann<sup>2)</sup> versuchte die Baryt-Methylalkoholfällung mit der Vergährung zu vereinigen. Es zeigte sich aber, dass die gewöhnlichen Hefenarten wesentlich nur solche Stoffe aus dem Honig entfernen, die Barytfällungen nicht liefern.

K. Dieterich<sup>3)</sup> prüfte nach dem von Beckmann angegebenen Verfahren drei Naturhonige und einen Kunsthonig. Die Naturhonige gaben mit Methylalkohol flockige Fällungen, die mit Jod keine Reaction gaben. Mit Barytlösung und Methylalkohol gaben sie Niederschläge von 10,50, 13,25 und 14,00 %; mit Bleiessig und Methylalkohol entstanden wohl opalisirende Trübungen, aber keine Niederschläge. Der Kunsthonig von Langelütje in Cöln-Meissen gab mit Methylalkohol keine Fällung, mit Barytlösung und Methylalkohol eine Fällung von 24 % und mit Bleiessig und Methylalkohol einen Niederschlag. Der Kunsthonig scheint hiernach eine Lösung von festem Stärkezucker in Melasse

1) Forschungsber. 1896, 211.

2) Ebenda 329.

3) Pharm. Centralh. 1896, 469.

zu sein, der mit etwas reinem Honig aromatisirt ist. Verf. fand somit Beckmann's Angaben vollauf bestätigt.

Boerrigter<sup>1)</sup> weist darauf hin, dass auch reiner *unverfälschter Honig mit Alkohol einen Niederschlag geben kann*, wenn derselbe viel Eiweissstoffe enthält, welche als Normalbestandtheile des Honigs betrachtet werden müssen. Der Niederschlag von Eiweiss unterscheidet sich allerdings schon äusserlich von dem des Dextrins, indem letzteres an den Wänden des Gefässes anklebt, während die Eiweissbestandtheile flockig ausfallen, doch ist bei Anstellung der Reaction auf diese Erscheinung Rücksicht zu nehmen.

In einem dem Belgischen obersten Gesundheitsrathe unterbreiteten Entwürfe zu einer Erweiterung des Nahrungsmittelgesetzes heisst es: Die Gegenwart von Pollen, Wachs, Insectentheilen und anderen in Wasser unlöslichen Bestandtheilen im *Honig* ist nur bis zu einem Gehalte von 2 % der Trockensubstanz gestattet. Der Aschengehalt von reinem Honig darf 1 % nicht übersteigen. Auch der belgische Gesundheitsrath hat dahin entschieden, dass eine Unterscheidung von Naturhonig und gutem Kunsthonig auf chemischem Wege unmöglich ist<sup>2)</sup>.

Drei, von H. Kämmerer<sup>3)</sup> untersuchte *Honige aus der Umgegend von Nürnberg* hatten fast die gleiche Zusammensetzung wie ein Havanna-honig. Ein *kaliornischer* Honig enthielt 28, ein *Medicinalhonig* 32 % Wasser; letzterer war in Folge des hohen Wassergehaltes trübe, säuerlich, in Zersetzung begriffen und erforderte zur Neutralisation auf 100 g Honig 6,16 cc Normallauge.

Bei der Untersuchung eines *Prager Naturhonigs* wurden von J. J. Weiss<sup>4)</sup> folgende Werthe erhalten:

Dichte 1,4248, Reducirender Zucker, als Invertzucker berechnet 72,20, Rohrzucker 6,40, Wasser 17,90, Eiweiss (Stickstoff  $\times$  6,25) 0,80, Asche 0,08, Ameisensäure (mit Hülfe von Lacomus titirt) 0,05 %. 26,048 g in Wasser gelöst, mit Bleizucker geklärt und auf 100 cc verdünnt, ergaben eine Drehung von  $-14,1^\circ$ . Mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, gab der Honig auf Zusatz von Alkohol nur eine ganz schwache Trübung und nach 24 Stunden einen geringen flockigen Niederschlag. Mit Tannin entstand eine geringe flockige Ausscheidung. Bei der Prüfung auf Stärke-zucker nach Sieben gab die zweite Reduction 17 mg Kupfer, während Sieben bei reinem Honig nur 2 mg zulässt. Die Bienen scheinen mit Rohrzucker gefüttert worden zu sein.

In der Agriculture Gazette von Neusüd-wales finden sich von F. B. Guthrie ausgeführte Analysen von *australischem Honig*. In drei authentischen Specimina schwankt der Gehalt von Wasser zwischen 19 und 22, von Dextrose zwischen 35,57 und 38,16, von Lävulose zwischen 32,23 bis 36,90, von Rohrzucker zwischen 1,20 und 3,70. In einem verdächtigen, aber möglicher Weise von mit Rohrzucker gefütterten Bienen abstammenden Honig fand sich 13,60 Saccharose, 31,80 Lävulose und 32,30 Dextrose.

Ueber die *Gesundheitsschädlichkeit verschiedener Honigarten* bemerkte Olivier de Serre (nach Südd. Apoth. Ztg.), dass besonders der auf Ulmen, Ginster, Euphorbium, Arbutus und Buxbaum gesammelte Honig unangenehme

1) Nederl Tijdschr. voor Pharm; d. Pharm. Ztg. 1896, 868.

2) Journ. de Pharm. d'Anvers.

3) Chem. Ztg. 1896, XX. 759.

4) časopis pro průmysl chemický 1896, VI. 166; Chem. Ztg. 1896, XX. Rep. 181.



Wirkungen hervorbringe. Alpenhonig, von Aconitum gesammelt, soll in der Schweiz schon Vergiftungen hervorgerufen haben. Diese Beobachtungen würden der bekannten Thatsache entsprechen, dass der Honig in Bezug auf sein Aroma von den Blüthen, auf denen er gesammelt wurde, abhängig ist. Leicht flüchtige giftig wirkende Substanzen können demnach vielleicht auch zum Theil in den Honig übergehen. Die Aconitvergiftung aber scheint nicht wahrscheinlich.

### Fruchtsäfte.

Zur Unterscheidung gefärbter Fruchtsäfte von natürlichen wird nach W. Thele<sup>1)</sup> der Fruchtsaft mit der zweifachen Menge Wasser verdünnt, mit Bleiessig versetzt und filtrirt. Bei reinen Fruchtsäften ist das Filtrat farblos, da der Bleiessig den natürlichen Farbstoff vollständig ausfällt; bei Gegenwart von Anilinfarbstoffen ist das Filtrat gefärbt. Alkohol beeinflusst die Reaction nicht. Der Anilinfarbstoff kann in dem Filtrate weiter geprüft werden.

Ein Ungenannter<sup>2)</sup> macht darauf aufmerksam, dass die vom Arzneibuch aufgenommene *Methode des Nachweises von Fuchsin* im Sirupus Rubi Idaei durch Ausschüttelung mittels Fuselöl für ungegohrenen Himbeersaft (Succus Rubi Idaei) nicht anwendbar ist, weil hierbei eine Rothfärbung des Fuselöles eintritt, die eine Fälschung mit Fuchsin vortäuschen kann. Es fehlt somit an einer leicht ausführbaren Prüfungsmethode für ungegohrenen Succus Rubi Idaei.

Zur Verwendung von sogen. künstlichem Himbeersaft zu Brauselimonaden macht Ascher<sup>3)</sup> (Kreiswundarzt) darauf aufmerksam, dass, wenn auch unter Umständen von einer Nahrungsmittelfälschung im Sinne des Gesetzes nicht gesprochen werden kann, es doch keinem Zweifel unterliegt, dass das Publikum in dem Glauben befangen ist, wirklich echten Himbeersaft in der Brauselimonade zu erhalten, wenn es Himbeerlimonade verlangt. Die Annahme Ascher's, dass mindestens ein moralisches Vergehen vorliege, wenn man an Stelle des geforderten „Selters mit Himbeer“ ohne Weiteres künstliche Himbeerlimonade verabreicht, entbehrt jedenfalls nicht der Berechtigung.

W. Schulte<sup>4)</sup> beobachtete fünf Proben Himbeersaft, die bis zu 90 % mit Stärkezuckersirup, ferner mit Kirschsafte und Salicylsäure verfälscht waren; Apfelkraut und Apfelfgelles waren in 22 Fällen mit Stärkezuckersirup bis zu 67 % vermischt. Eine Probe Obstmarmelade enthielt 15 % Stärkezucker.

J. Heckmann<sup>5)</sup> beanstandete zwei Proben Fruchtsaft, die lediglich Kunstproducte aus Zuckerlösung, Theerfarbstoffen und Essenz waren.

Zur Bestimmung der Zuckerarten in Fruchtsäften, Sirupen, Liqueuren, Zuckerwaaren und Honig; von S. de Raczkowski<sup>6)</sup>. Verf. bespricht zunächst die optischen Eigenschaften von Rohr-

1) Pharm. Ztg. 1896, 689.

2) Zeitschr. f. Medic. Beamte 1896, 6.

3) Pharm. Ztg. 1896, 653.

4) Chem. Ztg. 1896, 375.

5) Ebenda 362.

6) Ebenda 1896, S. 56.

zucker, Invertzucker, Dextrose und Lävulose, hierauf die Reductionsverhältnisse derselben gegenüber alkalischer Kupferlösung und die Berechnung der Zuckerarten aus den physikalischen Befunden. Schliesslich giebt Verf. einen Gang zur Analyse der genannten zuckerhaltigen Mischungen an, ohne wesentlich Neues zu bringen.

Ein von H. Kämmerer<sup>1)</sup> untersuchtes „gemischtes Gelée“ war mit Eosin gefärbt und mit Salicylsäure versetzt.

Beiträge zur *Analyse der Fruchtsäfte, Sirupe und Confitüren* lieferte P y<sup>2)</sup>. Zur Bestimmung der Saccharose und des reducirenden Zuckers in Fruchtsäften genügt die Titration mit Fehling'scher Lösung und die optische Prüfung. Die optische Prüfung wird in einer 25 %igen Lösung des Fruchtsaftes nach dem Entfärben mit Bleiessig vorgenommen. Die Inversion des Rohrzuckers erfolgt mit 10 %iger Salzsäure. Auf unreinen Stärkezucker und Dextrin ist besonders zu prüfen. Will man die Titration mit Fehling'scher Lösung umgehen, so genügt auch die optische Prüfung vor und nach der Inversion. Künstliche Sirupe enthalten meist nur wenig Fruchtsaft; die Säure der Kunstproducte besteht meist aus Weinsäure oder Citronensäure. Von Werth für die Beurtheilung der Fruchtsäfte ist die Bestimmung des zuckerfreien Extractes (Gesamtexttract vermindert um den Rohrzucker- und Invertzucker-gehalt); bei reinen Fruchtsäften beträgt derselbe etwa 1,2 bis 1,5 %.

*Beiträge zur mikroskopischen Untersuchung der Fruchtmarmeladen*; von G. Marpmann<sup>3)</sup>. Die Fruchtmarmeladen und Gelées werden sehr häufig verfälscht und künstlich hergestellt, indem Pressrückstände der Obstweinfabrikation u. s. w. mit dem billigen Fruchtfleisch von Äpfeln, Rüben u. s. w., mit gelatinirenden Substanzen und Zucker verkocht werden. Die echten Fruchtmarmeladen werden durch derartige Kunstproducte verlängert; die fehlende Säure wird durch Weinsäure, die Farbe (bei Himbeergelée) durch Anilinfarben, Kirsch- oder Heidelbeersaft, das natürliche Aroma durch künstliche Fruchtesenzen ersetzt. Von Conservierungsmitteln werden Salicylsäure und Borsäure viel verwendet; auch auf Fluorverbindungen und Formaldehyd ist Rücksicht zu nehmen. Stärkesirup in Verbindung mit Glycerin und künstlichen Süsstoffen (Saccharin, Dulcin) wird an Stelle von Rohrzucker verwendet; die natürlichen, gelatinirenden Pectinstoffe der Früchte werden durch Agar-Agar, seltener durch Gelatine oder Leim, der dem Erzeugniss einen schlechten Geschmack verleiht, ersetzt. Durch Mischen von Gelées mit den Kernen der Beerenfrüchte werden die Marmeladen erhalten. Die chemische Untersuchung geschieht in folgender Weise:

Das Wasser wird durch Trocknen der mit Sand vermischten Probe bei 100° bestimmt, die Asche in bekannter Weise. Durch Ausziehen mit Wasser werden die in Wasser unlöslichen Stoffe, die aus Samen, Pflanzenzellen, Eiweiss u. s. w. bestehen, ermittelt. In dem wässrigen Auszuge werden die

1) Chem. Ztg. 1896, S. 56.

2) Journ. pharm. chim. [6]. 1895, II. 488.

3) Ztschr. angew. Mikrosk. 1896, 97; ausführliches Referat (mit Abbildgn.) in Apoth. Ztg. 1896, 818.

einzelnen Zuckerarten (Rohrzucker, Invertzucker, Stärkezucker) bestimmt, ferner die Pectinstoffe und die löslichen Eiweissstoffe. Zur Bestimmung der letzteren beiden werden 20 cc des wässerigen Auszuges mit 40 cc absolutem Alkohol gemischt, die Mischung wird 24 Stunden kalt gestellt, der aus Pectinstoffen und Eiweiss bestehende Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt und mit 66 % igem Alkohol ausgewaschen: man bestimmt darin den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl und kann dann Eiweiss und Pectinstoffe berechnen.

Auch mikroskopisch lassen sich Eiweiss, Pflanzenschleim und Pflanzenzellen nachweisen. Agar-Agar lässt sich weder chemisch noch mikroskopisch nachweisen; höchstens aus der festeren Beschaffenheit bei hohem Wassergehalte liesse sich auf einen Agarzusatz schliessen. Niedriger Säure- und hoher Aschengehalt lässt auf den Zusatz von Soda oder einem anderen Alkali zum Zwecke der theilweisen Abstumpfung der Säuren behufs Zuckerersparniss schliessen. Während die Fruchtsäfte und Fruchtgelées sich der mikroskopischen Untersuchung entziehen, lässt sich diese mit grossem Erfolge auf die Prüfung der Marmeladen anwenden. Die Marmeladen enthalten noch Zellreste, Samen und Früchte, die mikroskopisch sehr charakteristisch sind und die Art der Zusätze zu den Marmeladen erkennen lassen. Man schüttelt die Marmelade mit der zwanzigfachen Menge Wasser, lässt absetzen und prüft den Bodensatz. Die Beerenfrüchte hinterlassen nur geringe Zellreste, Rüben, Wurzeln, Äpfel, Rhabarberstiele dagegen grössere Gewebtheile. Kartoffeln, Bananen und ähnliche Verdickungsmittel werden an ihrem Stärkegehalte erkannt. Besonders charakteristisch sind die Samen der Beerenfrüchte und deren anatomischer Bau. Die Einzelheiten der mikroskopischen Untersuchung, die durch zahlreiche Abbildungen erläutert ist, sind im Original einzusehen. Die chemische Untersuchung einiger Marmeladen hat Verf. übersichtlich zusammengestellt.

*Beiträge zur Anatomie der Birn- und Apfelfrucht*; von Jos. Malfatti<sup>1)</sup>.

Zur *Herstellung reiner Frucht-Nähr-Crémes und -Marmeladen* gab Ludwig Bernegau<sup>2)</sup> folgende Vorschrift: 100 g Citronensaft, 250 g Zucker, 450 g Apfelmus werden  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, erkalten gelassen, mit 150 g Eigelb und 50 g reinem Jamaika-Rum emulgirt und sterilisirt. Das Erzeugniss wird Vitello-Marmelade genannt. Zur Conservirung von Apfelmus wird 0,1 % Saccharin an Stelle von Salicylsäure empfohlen.

Zur *Bestimmung von Gelatine in Fruchtgelées* kann man sich des von Ernst Beckmann<sup>3)</sup> angegebenen Verfahrens mit Formalin bedienen. Die Fruchtgelées werden mit viel 96 % igem Alkohol versetzt, aus der Abscheidung, welche die Gelatine enthält, der Zucker mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol durch Erwärmen entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Schütteln mit gefälltem Calciumcarbonat entsäuert und in der a. a. O. angegebenen Weise mit Formalin behandelt. Reine Fruchtgelées geben 1—2 % unlöslichen Rückstand. Bei den

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1896, 269, 297, 313, 329.

2) Pharm. Centralh. 1896, 783.

3) Forschungsber. 1896, 327.

nachstehenden Fruchtgelées wurden folgende Mengen der zugesetzten Gelatine wiedergefunden: Bei Quittengelée 77,8 und 80,5, bei Erdbeergelée 86,9, bei Johannisbeergelée 81,6 %.

Den *Säuregrad von Früchtebonbons* hat A. Schmid<sup>1)</sup> bestimmt. 12 Proben Früchtebonbons zeigten einen Säuregrad unter 10, 18 Proben einen solchen von 10—20, 4 Proben einen solchen über 20, im Maximum von 28,5 (Säuregrad = Cubikcentimeter Normal-Alkali auf 100 g Früchtebonbons). Eine Probe Früchtebonbons hatte einen ekelerregenden Geschmack, vermuthlich in Folge Verwendung einer schlechten Fruchtessenz, und zeigte einen Säuregrad von 29.

A. Lam<sup>2)</sup> fand in einem *Johannisbeersaft* Spuren Arsen die vielleicht vom Schwefeln herrührten.

Beiträge zur Kenntniss der *Verfälschung von Zuckerwerk* lieferten Gustav Kabrhel und Josef Strnad<sup>3)</sup>. Verf. prüften zehn in Prag angekaufte Proben Zuckerwerk auf mineralische Gifte. In zwei Fällen wurden Chromverbindungen (wahrscheinlich Chromsäure) und Baryumsulfat (in Mengen von 2,82 und 3,05 %) gefunden. Der Zusatz von Baryumsulfat bezweckt nach den Verf. die Beschwerung des Zuckerwerkes. Eine Probe war mit Ultramarin gefärbt, eine andere enthielt reichliche Mengen Kieselsäure. Zum Nachweise von Verfälschungen in Zuckerwaaren wird empfohlen, die Proben in heissem Wasser zu lösen; dabei hinterbleibt Baryumsulfat als weisses schweres Pulver, das man weiter in bekannter Weise prüft. Etwa vorhandenes Ultramarin bleibt als blaues Pulver ungelöst; mit Salzsäure übergossen entwickelt es Schwefelwasserstoff. Kieselsäure hinterbleibt ebenfalls beim Behandeln der Proben mit heissem Wasser als unlösliches Pulver, das sich zu Boden setzt. Weiter empfiehlt es sich, die Gesamtasche und den in Salzsäure unlöslichen Theil der Asche zu bestimmen.

J. Heckmann<sup>4)</sup> fand *Zuckerwaaren* mit Blättern verziert, deren untere, auf dem Gebäck durch Zuckermasse festgeklebten Seiten mit Chromgelb gefärbt waren; derselbe stellte fest, dass Marzipanmöhren, um sie möglichst naturgetreu zu machen, mit Chromgelb grundirt und mit Zinnober überfärbt waren. Neumann Wender<sup>5)</sup> beanstandete zahlreiche *Conditorenwaaren*, weil sie mit Theerfarbstoffen gefärbt und mit bunten Bildern beklebt waren.

Sechs von H. Kämmerer<sup>6)</sup> untersuchte Stücke ordinäres *Christbaumconfect* bestanden in ihrer Grundmasse aus Zucker, nur ein Marzipanstück enthielt vorwiegend Mehl. Sie waren mit unschädlichen Farbstoffen gefärbt; Saccharin und mineralische Zusätze liessen sich nicht nachweisen.

Sechs von H. Kämmerer<sup>7)</sup> untersuchte *Marzipanproben* enthielten 0,26 bis 1,01 % Mineralbestandtheile, waren also frei von mineralischen Zusätzen.

*Zuckercoleur-Ersatz von Gebr. Sander Nachf. in Mannheim* wurde von

1) Chem. Ztg. 1896, 547.

2) Ebenda 650.

3) Arch. f. Hyg. XXV. 321.

4) Chem. Ztg. 1896, 362.

5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1896.

6) Chem. Ztg. 1896, 71.

7) Ebenda 759.

E. Polenske<sup>1)</sup> untersucht. Neben 42 % Kochsalz enthält der Zuckercouleur-Ersatz ein in Alkohol und Fuselöl leicht lösliches orangefarbenes Farbstoffgemisch; auf feuchtem Filtrirpapier entstanden rothe, blaue und grüne Streifen; der Farbstoff besteht aus den Natriumsalzen verschiedener Sulfosäuren.

### Zucker und andere Süsstoffe.

*Beschlüsse über Zucker*<sup>2)</sup>. Auf der 5. Versammlung der im Dienste der österr.-ungarischen Zuckerindustrie stehenden öffentlichen Chemiker zu Budapest am 22. Juni 1896 wurden Beschlüsse über Zucker-Untersuchung gefasst und zwar über Ausführung der Polarisation, Wasserbestimmung in Rohzuckern, Nachweis und Bestimmung des Invertzuckers, Klärung der Melassen (vor Ausführung der Polarisation).

*Unterschied von Rüben- und Rohrzucker*; von T. L. Phipson<sup>3)</sup>. Rohrzucker ist süsser und eignet sich besser zur Herstellung von Conserven als Rübenzucker. Rohr- und Rübenzucker haben zwar in reinem Zustande dieselbe Formel, im Rohrzucker (auch in der Raffinade) sind aber gewisse aromatische Verbindungen der Benzol- und Vanillinreihe enthalten, die dem Rohrzucker einen angenehmen Geruch und antiseptische Eigenschaften verleihen. Dem Rübenzucker fehlen solche Stoffe.

Nach Pellet<sup>4)</sup> kann namentlich bei Krystallzucker die Aschenanalyse mitunter brauchbare Anhaltspunkte dafür geben, ob *Rohr- oder Rübenzucker vorliegt*. Bei Rübenzucker ist das Verhältniss von Kalk zu Natron meist 3 : 1 bis 5 : 1, bei Rohrzucker meist 9 : 1 bis 15 : 1.

Nach F. G. Wiechmann<sup>5)</sup> ist die Angabe Pellet's, dass das Verhältniss von Kalk zu Natron eine Unterscheidung von Rüben- und Rohrzucker zulasse, irrig; dasselbe schwankt vielmehr bei beiden Zuckerarten sehr erheblich.

A. Lam<sup>6)</sup> fand mehrmals *gepulverten Zucker* mit Kartoffelmehl und Kartoffelzucker verfälscht. Ein in Rotterdam beliebtes Volksheilmittel gegen Erkältungen, „Boerhave'scher Candy“, aus caramelisirtem Zucker bestehend, wurde ganz allgemein durch mit Thierkohle schwarz gefärbten Candiszucker nachgeahmt.

W. Fresenius<sup>7)</sup> macht darauf aufmerksam, dass jetzt ein *Stärkezucker* in krystallinischer Form unter dem Namen *Dextrosenzucker* in den Handel kommt, der etwa 14 % Wasser, 0,3 g Mineralstoffe und etwa 1 % Zwischenproducte zwischen Stärke und Dextrose, darunter nur sehr geringe Mengen wirkliches, durch Alkohol fällbares Dextrin, hauptsächlich Maltose und Isomaltose, enthält. Solcher Stärkezucker darf als technisch rein im Sinne des Weingesetzes vom 20. April 1892 angesehen werden.

1) Arb. a. d. Kais. Ges. Amt 1896, XI. 505.

2) Chem. Ztg. 1896, 535.

3) Sugar Cane 1896, XXVI. 155.

4) Sucr. indigène 1896, 166.

5) Sugar Cane 1896, 580.

6) Chem. Ztg. 1896, 650.

7) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 50.

*Chemische Zusammensetzung österreichisch-ungarischer Consumzuckerarten*; von F. Strohmer und A. Stift<sup>1)</sup>.

*Zur Conservirung von leicht zersetzlichen Zuckersäften*, z. B. frischen Zuckerrohrsäften, auf mindestens 24 Stunden werden von Pellet<sup>2)</sup> für die Analyse Zusätze von 10 Vol.-Proc. Bleiessig, 0,001 % Formaldehyd, 0,001 % kieselfluorwasserstoffsauem Ammonium und am besten von 0,001 % Quecksilberchlorid empfohlen.

*Gasvolumetrische Bestimmung des Traubenzuckers*; von E. Riegler<sup>3)</sup>. Man verfährt genau nach dem Verfahren von Allihn, behandelt aber nach der Abscheidung des Kupferoxyduls die überschüssige Fehling'sche Lösung mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und misst den entwickelten Stickstoff mit Hülfe eines Knop-Wagner'schen Azotometers. Ein gleiches Volumen Fehling'scher Lösung wird ohne Weiteres mit Phenylhydrazin behandelt und der entwickelte Stickstoff gemessen. Die Differenz der Gewichte der beiden abgelesenen Stickstoffvolumina, mit 2,6 multiplicirt, ergibt den Traubenzuckergehalt.

Ueber die *volumetrische Zuckerbestimmung mit Kupferoxyd-Ammoniaklösung*; von Zd. Peska<sup>4)</sup>. Das Verfahren ist bereits früher (Jahresber. 1895) kurz beschrieben worden. Die vorliegende ausführliche Abhandlung enthält die analytischen Belege und die Tabellen zur Ermittlung der Zuckermengen (Dextrose, Maltose, Invertzucker, Milchsucker) aus den Ergebnissen der Titration. Zur Bestimmung der Glykose und des Invertzuckers muss die Mischung von ammoniakalischer Kupferlösung mit der Zuckerlösung 2 Minuten, von Maltose 4 Minuten, von Milchsucker 6 Minuten gekocht werden. Das Reduktionsvermögen der Zuckerarten zu der ammoniakalischen Kupferlösung ist für 5 %ige Lösungen folgendes: Dextrose : Invertzucker : Milchsucker : Maltose = 100 : 94,9 : 51,2 : 45,2. Auch Rohrzucker wirkt auf diese Lösung ein, ebenso Dextrine, letztere aber weniger als auf Fehling'sche Lösung. Wenn Ammoniakverbindungen vorhanden sind, ist das vorstehende Verfahren das einzige zulässige. Harn und Milch werden mit Bleiessig gefällt, das überschüssige Blei mit Natriumsulfatlösung entfernt. Die ammoniakalischen Kupferlösungen halten sich, wohlverschlossen im Dunkeln aufbewahrt, gut.

*Gewichtsanalytische Bestimmung der Zuckerarten*. Um von der Verwendung des häufig mangelhaften Asbestes unabhängig zu sein, löst W. Kalmann<sup>5)</sup> nach einem älteren von F. Mohr angegebenen Verfahren das Kupferoxydul in saurerer Ferrisulfat-

1) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1896, 33. 2) Bull. ass. chim. 1896, 840.

3) Wien. Med. Bl. 1896, No. 29; Pharm. Centralh. 1896, 788.

4) Acad. des sciences de l'Empereur François Joseph I. Bulletin international. Résumé des trav. présentés. Classe des sciences mathémat. et naturelles. Prag 1895, II. 91; Ztschr. Rübenzucker-Ind. 1895, 916.

5) Oesterr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 1896, XXV. 43.

lösung und titirt das dabei entstehende Ferrosulfat mit Chamäleonlösung. Durch Zusatz der Zuckerlösung zu Fehling'scher Lösung wird das Kupferoxydul in bekannter Weise gefällt; man filtrirt durch ein Asbestfilter (Soxhlet'sches Röhrchen), ohne dass es nöthig ist, den Niederschlag ganz auf das Filter zu bringen, wäscht mit heissem Wasser aus und bringt den Asbest sammt Niederschlag in das Fällungsgefäss. Man giebt dazu 50 cc einer Lösung, die in 1 Liter 100 g Ferrisulfat und 100 cc concentrirter Schwefelsäure enthält, und titirt mit Kaliumpermanganatlösung das entstandene Eisenoxydul; der Farbumschlag ist trotz des entstehenden Kupfersulfates deutlich zu erkennen. Die Ausführung der Bestimmung dauert  $\frac{3}{4}$  Stunden. Die Ergebnisse stimmen mit den nach dem gewichtsanalytischen Verfahren gewonnenen gut überein.

Ueber die *gewichtsanalytische Bestimmung der Zuckerarten mit Fehling'scher Lösung*; von H. Elion<sup>1)</sup>. Bei der Bestimmung der Maltose (und der anderen reducirenden Zuckerarten) mit Fehling'scher Lösung empfiehlt es sich, das Asbestfiltrerröhrchen vor der Bestimmung und nach der Bestimmung, nachdem man das Kupfer in Salpetersäure gelöst hat, zu wägen und aus beiden Wägungen das Mittel zu nehmen, da bei der Behandlung mit Salpetersäure stets ein Gewichtsverlust des Röhrchens eintritt. Durch das bei der Maltosenbestimmung erforderliche längere Kochen tritt eine Zersetzung der Fehling'schen Lösung ein, die das Ergebniss beeinflusst; bei Berücksichtigung dieser Fehlerquelle ergibt sich das Reductionsvermögen der Maltose nahezu constant zu 100 Maltose = 114,2 Kupfer. Da die Hauptreaction zwischen Maltose und Fehling'scher Lösung bereits nach 2 Minuten dauerndem Kochen beendet ist, empfiehlt Verf. zur möglichsten Vermeidung der secundären Fehlerquellen durch Zersetzung der Fehling'schen Lösung bei unreinen Maltoselösungen nur eine Kochdauer von 2 Minuten. Da mit dem Kupferoxydul organische Stoffe mit niedergerissen werden, ist das Kupferoxydul zunächst zu glühen und dann erst das gebildete Kupferoxyd zu reduciren.

Ueber die *Bestimmung der reducirenden Zuckerarten bei Bestimmung als Kupferoxyd*; von G. Defren<sup>2)</sup>. Das durch Kochen der Zuckerlösung mit Fehling'scher Lösung abgeschiedene Kupferoxydul wird durch einen Gooch'schen Tiegel mit 1 cm hoher Asbestschicht filtrirt, getrocknet, 5 Minuten geglüht und das entstandene Kupferoxyd gewogen.

*Einfluss des Bleiessigs auf die Drehung der Zuckerarten*; von Pellet<sup>3)</sup>. Auf Traubenzucker wirkt Bleiessig auch in grösserer Menge nur wenig ein; bei Gegenwart von Chloriden nimmt die Drehung bedeutend ab, wahrscheinlich weil Bleiglykosat unlöslich ausfällt. Die Linksdrehung der Lävulose wird durch viel Bleiessig stark vermindert und geht schliesslich in Rechtsdrehung über, indem Bleilävulosat ausfällt. Invertzucker verhält sich ähnlich wie

1) Rev. trav. chim. Pays-Bas 1896, 116.  
 Soc. 1896, 749.

3) Bull. ass. chim. 1896, 28.

2) Journ. Amer. Chem.

Lävulose und kann durch Bleiessig stark rechtsdrehend werden. Die irrthümlichen Angaben über einen Gehalt der Colonialzucker an inactivem Zucker sind durch die Einwirkung des Bleiessigs auf den darin enthaltenen Invertzucker hervorgerufen worden.

*Warum beeinflusst die Gegenwart von Bleisalzen die Resultate der Titrationen nach Fehling-Soxhlet?* von Arthur Bornträger<sup>1)</sup>. Die Titrationen von Invertzucker, Dextrose und Milchezucker fallen in Gegenwart von Bleisalzen zu niedrig aus; das ausfallende Kupferoxydul ist bleihaltig, und zwar je nach den Verhältnissen in verschiedenem Grade. Die Fällung der Bleiverbindung hängt bloss von der Gegenwart des Kupfersalzes ab, sie wird nicht durch den Zucker oder seine Oxydationsproducte hervorgerufen.

*Zur Bestimmung des Invertzuckers;* von Pellet<sup>2)</sup>. Reine Traubenzucker- und Invertzuckerlösungen reduciren die Fehling'sche Lösung schon völlig bei 15 Minuten langem Erwärmen auf 77–80° im Wasserbade von 85°; die anderen in unreinen Zuckerlösungen, z. B. Melassenlösungen, enthaltenen reducirenden Stoffe reduciren dagegen die Fehling'sche Lösung erst bei 100°. Man kann auf diese Weise den wirklichen reducirenden Zucker einerseits und die anderen reducirenden Stoffe andererseits nebeneinander bestimmen. Soldaini'sche Lösung verhält sich ähnlich, sie bietet aber keinen Vortheil gegenüber der Fehling'schen Lösung.

*Titration des Kupferoxyduls bei der Invertzuckerbestimmung;* von Striegler<sup>3)</sup>. Das durch Fehling'sche Lösung ausgefällte Kupferoxydul wird mit Kaliumchromat und Salpetersäure oxydirt, die überschüssige Chromsäure durch einen Ueberschuss von Ferro-Ammoniumsulfat reducirt und letzterer mit Chamäleon zurücktitirt.

*Ueber die Löslichkeit von Anhydroorthosulfaminbenzoësäure (Saccharin) und Parasulfaminbenzoësäure in Aether;* von Rudolf Hefelmann<sup>4)</sup>. Uebergiesst man 1 g reines Saccharin (die reine Anhydroorthosäure) vom Schmelzpunct 224,5° mit 100 cc gewöhnlichem Aether bei 15°, so lösen sich nach öfterem Umschütteln 0,835 g oder 83,5 % des Saccharins auf. Von 1 g reiner Parasulfaminbenzoësäure vom Schmelzpunct 286,5° werden unter denselben Bedingungen nur 0,0195 g oder 1,95 % der angewandten Substanz gelöst. Als ein sogenanntes 300fach süssendes Saccharin (mit etwa 65 % Sulfinid und 35 % Parasäure) in derselben Weise behandelt wurde, lösten sich 0,68 g oder 68 % der angewandten Substanz auf; der Schmelzpunct des gelösten Theiles lag bei 214–222°, des ungelösten Theiles bei 271–274°. Der Aether löst hiernach vorwiegend das reine Sulfinid und lässt im Wesentlichen die Parasäure ungelöst. Weitere Versuche ergaben, dass sich auflösen bei 15° C. 1 g reines Sulfinid in 132 cc Aether, 1 g des oben genannten 300fach süssenden Saccharins in

1) Staz. sper. agr. ital. 1895, 671.  
3) Centralbl. f. Zuckerind. 1896, 32.

2) Bull. ass. chim. 1896, 145.  
4) Pharm. Centralh. 1896, 279.



2900 cc Aether und 1 g Parasäure noch nicht in 7800 cc Aether. Die Bestimmung der Löslichkeit der Handelssaccharinsorten in Aether in Verbindung mit der Schmelzpunktbestimmung des gelösten und des ungelösten Theiles giebt somit in kurzer Zeit einen annähernd zutreffenden Aufschluss über die Zusammensetzung derselben.

Mittheilungen über die *Untersuchung der Handelssaccharine* veröffentlichte H. Eckenroth<sup>1)</sup>. Nach eingehender Besprechung der einzelnen im Handel befindlichen Marken unterwirft Verfasser die verschiedenen Untersuchungsmethoden einer Kritik und empfiehlt schliesslich die Bestimmung des Stickstoffes, des Schmelzpunktes, der Feuchtigkeit und des Glührückstandes. Der Schmelzpunkt von reinem Saccharin liegt bei 223,5 bis 224°. Man bestimme dabei den Schmelzpunkt in kleinen Capillaren und erhitze ziemlich rasch, bis auf 200° C. Manche Saccharine haben die Eigenschaft, dass sie einige Grade vor dem eigentlichen Schmelzpunkt erweichen und einzelne geschmolzene Punkte zeigen. Man darf sich dadurch nicht irre führen lassen, sondern erhitze langsam weiter, bis der ganze Inhalt des Röhrchens gleichmässig zu schmelzen und an den Wandungen herabzufliessen beginnt. Als weiteres, höchst einfaches Verfahren zur Prüfung des Saccharins empfiehlt Verf. die directe Titration; es entsprechen 54,6 cc  $\frac{1}{10}$  Normalkali genau einem Gramm Saccharin. Als Indicator verwendet man Phenolphthalein. Es entsprechen nur die allerreinsten Saccharine diesen theoretischen Verhältnissen, während geringwerthigere Saccharine niemals die Zahl von 54,6 cc  $\frac{1}{10}$  Normalkali erreichen. Diese Prüfung ist so scharf, dass man absolut reines Saccharin zur Titerstellung von Normallaugen sehr gut verwenden kann.

Bemerkungen zur *Untersuchung der Handelssaccharine* veröffentlichte R. Hefelmann<sup>2)</sup> im Anschluss an die obigen Mittheilungen Eckenroth's.

Die *Untersuchung der Handelssaccharine mit Hilfe der calorimetrischen Bombe* hat H. Langbein<sup>3)</sup> ausgeführt. Das reine Saccharin (Benzoësäuresulfimid) hat als Anhydrid eine grössere Verbrennungswärme als die Parasulfaminbenzoësäure; Verf. fand die Verbrennungswärme des Sulfinids zu 4753,1 cal., der Parasulfaminbenzoësäure zu 4307,3 cal. für 1 g Substanz. Zum Nachweise von sehr geringen Beimischungen von Parasulfaminbenzoësäure in Saccharin wird die Schwerlöslichkeit dieser Säure in vielen Lösungsmitteln benutzt. Am zweckmässigsten verfährt man in der Weise, dass man das Saccharin in Aceton löst und zu der Lösung so viel Petroleumäther setzt, dass ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag enthält die gesammte Parasäure und einen Theil des Sulfinids, die Lösung enthält reines Sulfimid; es findet somit eine Anreicherung der Parasäure im Niederschlag

1) Pharm. Ztg. 1896, 142. 2) Ebenda 379. 3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 486; Pharm. Ztg. 1896, 738; Pharm. Centralh. 1896, 747.

statt. Bei reinem, von Parasäure freiem Saccharin müssen die Fällungen dieselbe Verbrennungswärme haben, wie die ursprüngliche Substanz; dies wurde durch Versuche bestätigt, ebenso die Anwendbarkeit des Fällungsverfahrens. Die Ausführung des Verfahrens, die Bestimmung der Verbrennungswärme mit der calorimetrischen Bombe, ist unter Beigabe zahlreicher Abbildungen genau beschrieben.

Eine *neue Reaction zum Nachweise von Dulcin in Getränken* hat A. Jorissen<sup>1)</sup> angegeben. 1—2 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd werden in Salpetersäure gelöst; man setzt Wasser und so lange Natronhydrat zu, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst. Man verdünnt die Flüssigkeit auf 15 cc, lässt absitzen und decantirt. Zum Nachweise von Dulcin wird dieses (das man aus den Getränken mit Aether oder Petroleumäther auszieht) in 5 cc Wasser suspendirt, 2—4 Tropfen des vorher bereiteten Reagens (Mercurinitrat) zugefügt, das Gläschen 5—10 Minuten in siedendes Wasser getaucht, wobei eine schwach violette Färbung entsteht. Auf Zusatz einer kleinen Menge Bleisuperoxyd tritt eine prachtvolle violette Färbung auf. Bei Anwesenheit von 0,01 g Dulcin ist die Reaction noch sehr deutlich, bei 0,001 g sehr schwach.

Dennhardt<sup>2)</sup> hat die Verfahren von Berlinerblau, Neumann-Wender, Jorissen und die Furfurolreaction auf Harnstoff nach Schiff auf ihre Verwendbarkeit zum *Nachweis von Dulcin* geprüft und dabei gefunden: Die Reactionen von Berlinerblau, Neumann-Wender und Schiff traten auch mit Diparaphenetolcarbamid und Phenacetin ein, die beiden ersten auch mit Phenocoll und die Schiff'sche Reaction mit Harnstoff. Die Reaction von Jorissen trat dagegen nur mit Dulcin ein und ist daher allein für diesen Süsstoff charakteristisch. Die Biuretreaction und die Ammoniumsulfocyanatreaction des Harnstoffes, sowie die Chromsäurereaction des Phenacetins traten mit Dulcin nicht ein.

#### Cacao. Chokolade.

Eine Verordnung betr. die *Ueberwachung der Herstellung von Nahrungsmitteln in Rumänien*<sup>3)</sup> bestimmt, dass unter der Bezeichnung Cacao kein anderes Erzeugniss verkauft, zum Verkauf ausgestellt oder aufbewahrt werden darf, als die Samen (Bohnen) der Früchte des Baumes „Theobroma Cacao“. Entfettetes Cacaopulver soll noch wenigstens 22% Cacaobutter, lösliches Cacaopulver höchstens 2% Kalium- oder Natriumcarbonat enthalten. Es ist verboten, künstlich gefärbten, pulverisirten, mit Stärkemehl, fremden Fettkörpern oder sonstigen fremden Stoffen gemischten Cacao zu verkaufen oder zum Verkauf auszustellen. Dasselbe Verbot gilt für die Mischung des Cacaopulvers mit dem Pulver der Cacaobohnenschalen; eine solche darf an gestossener Schale höchstens 15% enthalten. — Unter der Bezeichnung Chokolade darf nur das aus gebrannten und gestossenen Cacaobohnen und Zucker mit oder ohne Zusatz von aromatischen Bestand-

1) Journ. de Pharm. de Liège III. 2. II. 1896; Apoth.-Ztg. 1896, 607.

2) Ber. pharm. Ges. 1896, VI, 287.

3) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1896, 103.

theilen, wie Vanille, Zimmt und ähnlichen gesundheitsunschädlichen Substanzen hergestellte Nahrungsmittel verkauft und zum Verkauf ausgestellt werden. Die Herstellung und der Verkauf, sowie die Verkaufsausstellung von Chokolade aus Cacao, welcher nicht diesen Bestimmungen entspricht und von Chokolade, welche mit Mehl, Stärke, mineralischen, künstlich färbenden Stoffen und anderen fremden Bestandtheilen gemischt ist, ist verboten.

Die *Methoden der Theobrominbestimmung in Cacaopräparaten* unterzog A. Eminger<sup>1)</sup> einer kritischen Besprechung. Er beschreibt zunächst die Methoden von Wolfram, Zipperer, Diesing, Kunze und Beckurts und geht dann zu eigenen Versuchen über. Bei diesen fand er zunächst folgende Löslichkeitsverhältnisse des Theobromins: 1 Th. Theobromin löst sich in 736,5 Th. Wasser bei 18°, in 136 Th. Wasser bei 100°, in 5399 Th. Alkohol (90%) bei 18°, in 440 Th. (90%) siedendem, in 818 Th. absolutem siedenden Alkohol, in 21000 Th. Aether bei 17°, in 4856 Th. Methylalkohol bei 18°, in 5808 Th. Chloroform bei 18°, in 2710 Th. siedendem Chloroform. Durch Alkalien wird Theobromin zum Theil zerstört. Bei 220° sublimirt Theobromin ohne zu schmelzen (Coffein schmilzt bei 220° und sublimirt schon bei 180°). Die Trennung des Coffeins vom Theobromin gelang am besten mit Tetrachlorkohlenstoff, in welchem Coffein 1:100 löslich, Theobromin aber unlöslich ist. Verf. stellte des weiteren Versuche darüber an, ob sich wirklich im Cacaosamen Coffein findet; er fand mit Hilfe des Tetrachlorkohlenstoffverfahrens in verschiedenen Cacao-Mustern des Handels 0,05—0,36 % Coffein. Auf Grund dieser Versuche wurden nun die verschiedenen Methoden der Theobrominbestimmung kritisch geprüft, mit Ausnahme der Beckurts'schen: die verschiedenen Verfahren gaben grundverschiedene Ausbeuten. Schliesslich empfiehlt Verf. folgendes Verfahren:

„10 g in Pulver verwandelter Cacaobohnen oder Cacaopräparate (Cacaspulver, Chokolade) werden in einem Glaskolben mit 150 g Petroläther übergossen, der Kolben wird gut verkorkt und die Mischung unter öfterem Umschütteln ungefähr 12 Stunden stehen gelassen. Das ausgezogene Fett kann vernachlässigt werden, da Coffein darin nicht nachzuweisen ist. Hierauf wird die rückständige Masse getrocknet und eine bestimmte Menge davon (etwa 5 g) in Arbeit genommen. Diese Menge wird mit 100 g einer 3—4%igen Schwefelsäure am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die Bildung des Cacaorotes zu Tage tritt. Diese Arbeit nimmt ungefähr eine halbe Stunde Zeit in Anspruch. Nun wird der Inhalt des Kolbens in ein Becherglas gespült und in der Hitze mit Baryumhydroxyd in berechneter Menge neutralisirt. Das Ganze wird dann in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand belegt ist, abgedampft. Der Verdampfungsrückstand wird nun in eine Papierhülse gebracht und mit 150 g Chloroform im Soxhlet-Apparate 5 Stunden lang ausgezogen. Das Chloroform wird abdestillirt und der Rückstand eine Stunde bei 100° getrocknet. Hierauf wäscht man mit Tetrachlorkohlenstoff, und zwar höchstens mit 100 g, indem man den Inhalt des Kolbens eine Stunde lang öfters umschüttelt. Dabei geht das Fett mit dem Coffein in Lösung. Diese Lösung wird durch Destillation oder Verdunsten vom Tetrachlorkohlenstoff befreit, der erhaltene Rückstand mit siedendem Wasser wiederholt ausgekocht und die wässrige Lösung in einer gewogenen Schale

1) Forschungsber. über Lebensmittel etc. III, 1896, 275.

eingedampft und gewogen (Coffeïnmenge). Das Theobromin, das sich noch im Kolben befindet, sowie das Filter, durch welches filtrirt wurde, wird ebenfalls mit Wasser ausgekocht, abfiltrirt, verdampft und so das Theobromin frei von allen Beimengungen gewonnen.“

Verf. fand in einer grösseren Anzahl von Handelssorten von Cacaobohnen 0,88—2,34 % Theobromin.

*Cacao-Analysen* (Otto Rieger-Dresden und Jordan und Thimäus-Bodenbach) wurden im Laboratorium des österr. Apothekervereins<sup>1)</sup> ausgeführt.

Der *Hensel'sche Nährcacao*, welchem nach seiner Angabe die noch fehlenden Stoffe (Natron, Eisen, Fluor und Schwefel) zugesetzt werden, wurde von der Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden untersucht. In der Masse sind ohne Weiteres weisse Körnchen (vorwiegend aus kohlen-saurem Kalk bestehend) zu erkennen. Die Gesamttasche des Nährcacaos beträgt 8,45 %; in 100 Theilen derselben sind enthalten: 7,59 Schwefelsäure, 21,24 Phosphorsäure, 6,16 Chlor, 11,34 Kalk, 13,91 Magnesia, 2,95 Eisen. Der Rest von 86,81 % ist als Natron, Kali und Kohlensäure anzusehen. Auffallend ist der ausserordentlich geringe Gehalt des Hensel'schen Nährcacaos an Fett (5,31 %), da Cacaopulver des Handels 21 bis 33 % Fett enthält<sup>2)</sup>.

Zur *Bestimmung des Zuckers in der Chokolade* werden von Rocques<sup>3)</sup> 15 g des geraspelten Productes mit 90 cc Wasser auf 40° erwärmt bis die Cacaobutter geschmolzen ist, worauf man etwas umrührt. Sodann werden 15 cc einer 10 %igen basischen Bleiacetatlösung zugesetzt, filtrirt und zur Abscheidung des Bleies auf 70 cc des Filtrates 30 cc einer Lösung, die aus 20 cc 20 %ig. Natriumsulfatlösung und 10 cc Eisessig besteht, hinzugegeben. Das Blei scheidet sich fast augenblicklich aus, es entsteht eine klare Lösung, in welcher der Zucker in üblicher Weise bestimmt wird.

### Kaffee.

Das *Fruchtfleisch der Kaffeefrucht* ist nach R. Fitze<sup>4)</sup> nicht zur *Alkoholgewinnung* verwendbar, da 100 g der absolut trockenen Masse nur 1,8 g Alkohol geben.

Zur *Beurtheilung von gebranntem Kaffee* lieferte L. Graf<sup>5)</sup> einen Beitrag. Verf. bespricht zunächst die Bestimmung des Wassergehaltes, für welche bisher eine exacte Methode nicht besteht, da mit dem Wasser beim Trocknen auch aromatische Stoffe sich verflüchtigen. Was andererseits die Wasseranziehung anbelangt, so theilt Verfasser auf Grund zahlreicher Versuche mit, dass gebrannter Kaffee in kurzer Zeit mehr als 6 % Wasser aufzunehmen vermag. Dieser Umstand ist bei Beurtheilung der Handelswaare um so mehr zu beachten, als nicht vergessen werden darf, dass den Kleinverkäufern in vielen Fällen mehr oder weniger feuchte Lagerräume zur Verfügung stehen. — Was die Menge der löslichen Stoffe anbelangt, deren Bestimmung Verf.

1) Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Ap.-V. 1896 durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 21. 2) Corresp.-Bl. d. ärztl. Kreis-Ver. in Sachsen 1896, LXI, No. 1, S. 2. 3) Annal. Chim. anal. appliq. 1896, I, 288; Chem.-Ztg. 1896, XX, Rep. 229. 4) Zeitschr. Spiritusind. 1896, 152. 5) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1896, 62.

nach den Angaben Trillich's ausführt (10 g gemahlener Kaffee werden mit 200 g Wasser 10 Minuten gekocht, das verdampfte Wasser ersetzt, filtrirt, 30 cc davon in gewogener Schale eingetrocknet und eine Stunde lang bei 98° getrocknet), so findet er für gleichmässig hellbraun geröstete verschiedene Sorten (20) keine wesentlichen Schwankungen, es scheint für Kaffee gleicher Abstammung und Röstung der Extract mit der Güte zu steigen. — Verf. betont noch, dass leider einheitliche Beurtheilungsnormen für gebrannten Kaffee nicht existiren und kritisirt einzelne von verschiedener Seite aufgestellte Normen (Grenzzahlen).

G. Rupp<sup>1)</sup> bemerkt hierzu, dass er Grenzzahlen nicht aufgestellt, sondern auf Grund seiner Untersuchungen im allgemeinen Werthe für den Gehalt an Asche, löslichen Stoffen, Zucker angeführt habe, die er als Maximalwerthe betrachten müsse. Die von Graf angegebenen Zahlen für lösliche Stoffe etc. vermöge er ebenfalls nicht als richtige Grenzzahlen anzuerkennen.

Nach dem *Kaffeebrennverfahren* von Le Turcq de Rosier<sup>2)</sup> werden die Dämpfe, welche sich beim Rösten entwickeln, bei der Temperatur des kochenden Wassers condensirt und dann dem noch über 100° heissen gebrannten Kaffee injicirt, wodurch eine Wiedergewinnung werthvoller Stoffe, wie angeblich Caffeel und Coffein, sowie eine Verbesserung des Aromas erzielt werden soll. Nach den mitgetheilten Analysen liegen die geringen Unterschiede zwischen injicirtem und nicht injicirtem Kaffee im Wassergehalt und im Gehalt an ätherlöslichen Stoffen.

Bezüglich der *Regelung des Verkehrs mit Kaffee und Kaffeesurrogaten* hat die XV. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie<sup>3)</sup> eine Reihe von Beschlüssen gefasst:

I. *Rohkaffee*. E. v. Raumer<sup>4)</sup> bespricht die *Färbung des Rohkaffees*. Für die Gelbfärbung kommen vorzugsweise in Anwendung: chromsaures Blei und Mennige sowie Ocker, für die Grün- (Blaugrün-, Blau-) Färbung: Graphit, Kohle, Talk, Indigo, Smalte, Berliner Blau. Für den chemischen Nachweis bilden nur einige Farbstoffe (Berliner Blau, Chromoxyd und eventuell Indigo) Angriffspunkte; Graphit, Kohle, Smalte sind in den geringen Mengen, in denen sie Verwendung finden, chemisch nicht nachweisbar. Vortragender hatte hier mehr Erfolg mit dem mikroskopischen und mikrochemischen Nachweise. Von den besonders stark gefärbten Stellen wurden mittels Rasirmesser Schnitte entnommen. Diese wurden auf dem Objectträger in Wasser erhitzt, dann auf einem neuen Objectträger in Glycerin gebracht und mit Canadabalsam eingeschlossen. Graphit und Kohle machen sich in den Oberflächengeweben meist in allen Schnitten deutlich sichtbar, zumal beim Vergleich mit ungefärbtem Material. Schwieriger ist der Nachweis von Ocker, da durch Verunreinigungen mit Erdtheilchen auch hier und da bei ungefärbten Bohnen lehmige Be-

1) Forschungsber. 1896, 98. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 143.

3) Bericht XV. Jahresvers. d. freien Vereinig. bayer. Vertret. angew. Chemie 1896.

4) Forschungsber. 1896, III, 333.

standtheile beobachtet werden; bei Anfertigung mehrerer Präparate kann auch hier kein Zweifel obwalten. Leicht ist die Färbung mit chromsaurem Blei und Mennige zu erkennen; die Schnitte zeigen unter dem Mikroskop vereinzelt in dem Gewebe eingelagerte hochroth gefärbte Punkte; behandelt man diese Präparate mit verdünnter Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser, so erscheinen die früher rothen Punkte als schwarze Flocken. Bei den blaugrünen und grünen Färbungen mit Talk, Berliner Blau, Smalte, Indigo, Kohle bezw. Graphit sind die schwarzen Kohle- und Graphittheilchen sofort zu erkennen, während Talk, Indigo, Smalte, Berliner Blau nur nach Anfertigung mehrerer Präparate zum Vorschein kommen. Es zeigt sich also zum Zwecke des Nachweises von Färbungen, besonders chemisch indifferenter Art, das Mikroskop als alleiniges, jedoch sicheres Hilfsmittel. Was den makrochemischen Nachweis der Färbungen anbelangt, so bieten sich Schwierigkeiten wegen der überaus geringen Mengen, welche auf der Oberfläche der Bohnen vertheilt sind. Ein Abwaschen mit Lösungsmitteln (verdünnter Salzsäure oder verdünntem Alkali) ist nicht rathsam, da die Bohnen quellen und ein grosser Theil organischer Substanz aufgelöst wird, welche die chemischen Reactionen erschwert. Zur mechanischen Isolirung der Oberflächentheilchen der einzelnen Bohnen in grösserem Maasse hat Vortragender einen einfachen Apparat benutzt, der aus einem röhrenförmigen Reibeisen mit nach innen gekehrter Reibfläche besteht; das Reibeisen befindet sich in einem grossen Reagensglase, das mittels eines Gummistopfens verschlossen wird. Das abgeriebene Pulver kann dann theils chemisch, theils mikroskopisch eingehender geprüft werden.

Folgende vom Vortragenden vorgeschlagene Resolution wurde einstimmig angenommen:

„Die Beseitigung des Färbens von Rohkaffee ist anzustreben; die Verwendung giftiger Farben ist selbstverständlich ausgeschlossen“.

Bezüglich der *künstlichen Fermentation und des Wassergehaltes des Rohkaffees* nahm die Versammlung folgende Resolution an:

1. Die sogenannte künstliche Fermentation ist nicht zu beanstanden, da dieselbe keine wesentliche Veränderung der Kaffeebohnen bedingt.

2. Eine Grenze für den Wassergehalt des Rohkaffees kann nicht festgestellt werden, da es der Verkäufer nicht in der Hand hat, solche Grenzen einzuhalten.

**II. Gerösteter Kaffee.** Zur *einheitlichen Begutachtung von geröstetem Kaffee* brachte A. Forster folgende Leitsätze in Vorschlag:

1. Der geröstete Kaffee ist ein Product, dessen Veredelung (z. B. durch Aenderung der Röstmethoden oder durch geeignete Behandlung mit Conservierungsmitteln) nicht ausgeschlossen ist.

2. Ehe derartig veredelte Kaffees im Handel als zulässig erachtet werden können, muss nachgewiesen sein, dass der Zweck der Veredelung erreicht ist und Nachtheile in anderer Beziehung für das diese Erzeugnisse verbrauchende Publikum nicht entstehen.

3. Als zulässig erachten die Mitglieder der freien Vereinigung:

- a) Das Anfeuchten der Bohnen vor dem Rösten zum Zweck einer gleichmässigen Röstung.
- b) Das Caramelisiren des Kaffees mit Zucker zum Zweck der Conservirung, sofern der abwaschbare Ueberzug 3 % nicht übersteigt und die Bohne normal gebrannt ist.
- c) Das Imprägniren mit Kaffeeschalenextract (Patent 71875).
- 4. Werden dem Kaffee vor, bei oder nach dem Rösten Stoffe zugesetzt oder — ausser durch den Röstvorgang — Stoffe entzogen, so müssen derartige Kaffees unter entsprechender Bezeichnung verkauft worden sein, wenn sie nicht beanstandet werden sollen.
- 5. Mischungen von ganzen Bohnen mit Kunstkaffee (künstliche Bohnen) und mit Nussbohnenkaffee sind zu beanstanden.
- 6. Mischungen von gemahlenem Kaffee mit Surrogaten werden als Kaffeesurrogate behandelt und beurtheilt.
- 7. Der Wassergehalt „marktfähiger“ Waare soll 6 % nicht übersteigen.

(Die Leitsätze werden mit Ausnahme von 4, Declarationszwang betreffend, angenommen.)

J. Mayrhofer besprach die beim Rösten der mit und ohne Zucker versetzten Bohnen vor sich gehenden Veränderungen und theilte eine grosse Anzahl von ziffermässig festgestellten Beobachtungen über Röstverluste, sowie Analysen der mit verschiedenen Röstverlusten und verschiedenen Zuckermengen gerösteten Kaffeeproben mit, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden muss. Die verschiedenen zur Bestimmung des Caramels, d. h. der abwaschbaren Bestandtheile der caramelisirten Kaffeesorten vorgeschlagenen Methoden wurden gestreift, und in einer Tabelle die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Werthe zusammengestellt. Bezüglich der *Bestimmung des Caramelüberzuges und Wassergehaltes bei geröstetem Kaffee* wurde folgendes Verfahren vereinbart:

20 g unverletzte Kaffeebohnen werden in einem Literkolben mit 500 cc Wasser von 15° übergossen, sofort und genau 5 Minuten lang in einem mechanischen Schüttelapparat bei ungefähr 120 Touren in der Minute geschüttelt. Die Flüssigkeit wird sofort durch ein Sieb gegossen und dann filtrirt. Vom Filtrat dunstet man in einer Weinplatinschale 250 cc auf dem Wasserbade ein, trocknet drei Stunden lang in einem Wassertrockenschranke, wie solcher von der Commission für die Weinstatistik angenommen ist, wägt, verascht und wägt nochmals. Die Differenz beider Wägungen ergiebt die abwaschbare organische Substanz. Der Wassergehalt wird bestimmt durch dreistündiges Trocknen von 5 g fein gemahlenem Kaffee im Wassertrockenschrank.

III. *Kaffeesurrogate*. Folgende von H. Trillich aufgestellte Leitsätze wurden von der Versammlung angenommen:

- 1. Kaffeesurrogate sind unter einer, der wirklichen Beschaffenheit entsprechenden Bezeichnung in den Handel zu bringen.
- 2. Kaffeesurrogate sind verdorben, wenn sie mit Schimmelpilzen durchsetzt oder versäuert, verbrannt oder aus verdorbenem Rohmaterial hergestellt sind.
- 3. Der Wassergehalt der Cichorien- und Feigensurrogate soll 18 %, der der sonstigen Surrogate 12 %, nicht übersteigen.
- 4. Als höchster Sandgehalt soll 2 %, als höchster Gesamtaschengehalt für Wurzelsurrogate 8 %, für Fruchtsurrogate 5 %, für Essenzen 6 % angenommen werden, abgesehen von einem absichtlichen Zusatz von Alkalicarbonaten.

Ueber die Fortschritte auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurtheilung von Kaffee und Kaffeesurrogaten in den Jahren 1894 und 1895 gab E. Spaeth<sup>1)</sup> eine Zusammenstellung der auch in diesen Jahresberichten besprochenen Arbeiten.

Das Kaffeesurrogat „*Levantin, Colonialkaffee, Yunka*“ ist nach C. Brunotte<sup>2)</sup> frei von Alkaloiden und ohne jede nervenerregende Wirkung. Aeusserlich gleicht das Product grob gemahlenem gebrannten Kaffee. Es scheint einem stärkefreien, eiweissreichen Samen mit runzlicher Oberfläche zu entstammen; die Samenhülle ist sehr dünn, das Eiweiss hart und hornartig. Nach den Untersuchungen über Yunka, welches mit Levantin identisch ist, besteht das Surrogat aus den gerösteten Kernen der Palme von *Corypha cerifera* oder *Copernicia cerifera*.

Gawalowski<sup>3)</sup> erhielt einen sogenannten *Bruchkaffee*, der thatsächlich ein dem Manilla-, Surinam- oder Perljava-Kaffeebruch ähnliches Aussehen besass. Die mikroskopische und die chemische Untersuchung (eiweissreich, coffeinfrei) deuten darauf hin, dass das Fabrikat aus Dattelnkernen hergestellt ist.

*Austria-Kaffee* wird aus den Samen der Erdnuss hergestellt. Die geschälten Samen werden durch Pressen von einem Theil des Oeles befreit und geröstet. Das Röstproduct, welches bohnenähnliche Form besitzt, enthält nach A. Willert<sup>4)</sup> 27,15 wasserlösliche Bestandtheile, 4,18 Asche, Wasser 7,45, Fett 16,78, Stickstoff 8,34, Kohlenhydrate 13,22, Rohfaser 6,24, Phosphorsäure 1,61, Kali 1,49 %.

Ueber eine Verfälschung von Bruch-Kaffee mit gerösteten Erbsen berichtete A. Oertl<sup>5)</sup>.

*Wenger's Armeekaffee* ist nach M. Mansfeld<sup>6)</sup> eine Mischung von Kaffee, Feigen, Gerste und Leguminosen. — *Salvator-Lebenskraft-Kaffee* besteht neben sehr wenig Kaffee aus Feigen, Malz, Spitzwegerich und 33 % Wasser. — *Köstlin's candirter Malz- und Kornkaffee* ist im Wesentlichen gebrannte und glasirte Gerste. — *Newald's Hausfrauenkaffee* besteht aus gebranntem Roggen mit nur 35 % löslichen Stoffen. — *Ungarischer Kaffee* enthält Kaffee, Lupinen und Cichorie und ebenfalls nur 28 % lösliche Stoffe. — *Kaffeesurrogat*, angeblich aus einer coffeinhaltigen Wurzel, enthält nur 18 % lösliche Bestandtheile und ein coffeinähnliches Alkaloid.

R. Pfister<sup>7)</sup> hat 21 in der Schweiz am meisten verbreitete Kaffeesurrogate untersucht und gefunden, dass 8 nur Cichorie, 2 Feigen, je 1 unzerkleinertes Weizenmalz, geschälte und geröstete Eicheln, Lupinen waren, während andere aus Cichorien und Gerste oder etwas Weizen, oder Feigen nebst Cacaoschalen, Johannisbrod und Weizen, je 1 aus Feigen und etwas Cichorien, aus Dattelnkernen, Kichererbse (*Cicer arietinum*) und Cichore, aus Weizen, Eicheln und Caramel, aus Kaffee (viel Hülsen), Weizen und Caramel, aus Kaffee und Eicheln bestand. — Hierzu ist aus dem Berichte noch besonders zu bemerken, dass die Kichererbse sich von den anderen Leguminosensamen durch die sehr wechselnde Länge der Pallisadenzellen und dadurch, dass die Stärkekörner selten grösser als  $0,025 \mu$  sind, unterscheidet. Der Nachweis der Eicheln ist schwierig, weil dieselben meist geschält verwendet werden, und daher nur die wenig charakteristischen mit

1) Forschungsber. 1896, 144. 2) Rev. intern. falsific. 1896, IX, 48.  
3) Ztschr. Nahr. Hyg. 1896, 123. 4) Ebd. 123. 5) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waarenk. 1896, 188. 6) Ebenda 336; Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 143. 7) Schweiz. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 1896, 54.



Stärke, die durch den Röstprocess verändert ist, gefüllten Zellen des Embryo vorhanden sind. Mit Hülfe von Eisenchlorid, durch welches die Zellen der Eicheln dunkel gefärbt werden, lassen sich dieselben erkennen. In den Feigenpräparaten findet man öfters gelbbraune, durchsichtige Häutchen, die oft mit Borsten oder Leisten regelmässig besetzt sind. Es sind dies Ueberreste von Käfern und anderen Insecten<sup>1)</sup>. Für alle Surrogate einen gleichen Maximalaschengehalt festsetzen kann man nicht. Bei der Cichorie, die schwer von den anhaftenden mineralischen Bestandtheilen zu befreien ist, muss die Grenze hochgezogen werden. Frankreich hat daher die Grenze für Asche im Cichorienpulver von 6 auf 12 % erhöht. In Baden wurde sie gemäss Birnbaum's Vorschlag auf 8 % festgesetzt. Ueber den zulässigen Wassergehalt sind die Ansichten auseinandergegangen. Während Kornauth 12 % als Grenze annimmt, ging Trillich auf 18 %. Es dürfte hier nach Ansicht des Verfassers das richtigste sein, die verschiedenen Surrogate verschieden zu beurtheilen. Nur für Feigenkaffee ist der Maximalgehalt von 18 % festzuhalten, für Cichorie dagegen 15 % und für die übrigen Surrogate (Malz, Eicheln, Lupinen) 10 % als Grenze anzunehmen.

*Amerikanischer Kunstkaffee.* Nach einer Mittheilung der Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchung, Hygiene und Waarenkunde<sup>2)</sup> wird von einem Fabrikanten ein Kunstkaffee zum Preise von 35 Pf. pro Pfund zum Verkaufe angeboten, welcher so gelungen nachgeahmt sein soll, dass die künstlichen Bohnen von den echten nicht unterschieden werden können. Der Fabrikant ist auch erbötig, nach eingesendetem Muster von gebranntem Kaffee seinem Producte die jeweils gewünschte Färbung zu ertheilen.

Als eigenthümliche Verfälschung mögen noch die von Maljean<sup>3)</sup> beschriebenen *künstlichen gerösteten Kaffeebohnen*, die man in Havre mit Beschlag belegt hat, kurz erwähnt werden. Es handelt sich um ein Kunstproduct, das eine intime Mischung billiger Mehllarten mit Kleie und einem Presskuchen von wenig Werth bildet, die man geröstet und mittels Gummi und Dextrin in eigenen Formen in die Gestalt von Kaffeebohnen gebracht hat. Milchsaftgefässe von Cichorium Intybus konnten nicht nachgewiesen werden.

Heinrich Trillich<sup>4)</sup> unterzog eine grosse Anzahl der im Handel vorkommenden *Kaffeemaschinen* einer eingehenden Prüfung in Bezug auf Extractionsfähigkeit sowohl, als auch in Bezug auf Erhaltung des Aromas, unter Berücksichtigung aller möglichen Umstände. Als Ergebniss der Untersuchung ist kurz anzuführen, dass die verschiedenen Constructionen sich so sehr verschieden verhalten, dass, wie Verf. zum Schlusse richtig bemerkt, die Verwendung von Kaffeemaschinen zu Extractbestimmungen in der analytischen Chemie durchaus nicht empfohlen werden kann.

#### Thee.

Nach Kgl. Verordnung betr. die Ueberwachung der Herstellung von Nahrungsmitteln in Rumänien<sup>5)</sup> dürfen unter der

1) Häufig werden die beim Kaffeerösten abfallenden Samenhäute gesammelt und dem Surrogate zugesetzt, deshalb darf man hieraus nicht auf Kaffeezusatz schliessen.

2) Chem.-Ztg. 1896, 277.

3) Journ. de

Pharm. et de Chim. 1896, 352.

4) Centribl. Nahr.- u. Genussm. Chem.

1896. II.

5) Veröffentl. d. Kaiserl. Gesundheitsamtes 1896, 103.

Bezeichnung *Thee* nur die Blätter der Pflanze *Thea chinensis* in den Handel gebracht und verkauft werden. Die gewöhnlichen Sorten von Thee enthalten wenigstens 0,9 %, die auserlesenen Sorten wenigstens 2 % Coffein.

Ueber die *Fortschritte auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurtheilung von Thee, Cacao und Chokolade während der letzten Jahre* gab Ed. Spaeth<sup>1)</sup> eine Zusammenstellung von auch in diesen Jahresberichten bereits besprochenen Arbeiten.

Zur *Bestimmung des Coffeins im Thee* greifen A. Petit und P. Terrat<sup>2)</sup> auf eine Methode zurück, nach welcher Petit und Legrip bereits im Jahre 1877 verfahren. Dieselbe ist folgende:

25 g pulverisirten Thees werden mit 75 g kochenden Wassers befeuchtet und nach 15 Minuten auf dem Dampfbade soweit eingeengt, dass sich die Masse noch stark feucht anfühlt, worauf man sie in einem geeigneten Gefässe mit Chloroform erschöpft. Man destillirt dann das letztere ab, nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf, filtrirt durch feuchtes Papier, wäscht gut aus und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein. Im allgemeinen erhält man das Coffein hierbei in hinreichender Reinheit für die Wägung. Zur Entfernung des Chlorophylls bedienen sich Verff. dem Vorschlag von Grandval und Lajoux gemäss des folgenden Verfahrens: Sie lösen das unreine Coffein in 15 cc Schwefelsäure (1:10), filtriren nach einiger Zeit ab, neutralisiren mit Ammoniak und dampfen zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen, worauf man das letztere freiwillig bei niedriger Temperatur abdunsten lässt und das zurückbleibende Coffein wägt.

Das Verfahren von Petit und Legrip lässt sich auch auf die Bestimmung des Coffeins in frischen Kolanüssen anwenden, wenn man die ca. 50 % Feuchtigkeit enthaltenden Nüsse fein schabt und einfach mit Chloroform extrahirt. Auch für Kaffee, Maté und Guarana scheint die Methode brauchbar zu sein.

Zur *schnellen Bestimmung des Coffeins* schüttelt Delacour<sup>3)</sup> 2 g der zu untersuchenden Substanz (Thee, Kaffee) mit 80–90 cc Wasser an, lässt 10 Minuten kochen, giesst nach dem Erkalten 4 cc Bleiessig hinzu, füllt auf ein bestimmtes Vol. auf, agitirt und filtrirt. 50 cc des Filtrats werden darauf in einem Scheidetrichter mit 10–15 Tropfen Essigsäure versetzt und sanft geschüttelt, alsdann viermal mit je 20–25 cc Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösungen sammelt man in einem tarirten Kölbchen und destillirt das Chloroform ab, worauf man den Rückstand trocknet und wägt. Das erhaltene Coffein soll von grünem Thee oder grünem Kaffee farblos resultiren, von geröstetem Thee oder Kaffee bräunlich.

Auf die von Tanret schon im Jahre 1881 beobachtete Thatsache, dass sich das Coffein in wässrigen Lösungen von Natriumcinnamat, -Benzoat und -Salicylat auflöst, gründete Georges<sup>4)</sup> ein einfache Methode zur *Bestimmung des Coffeins*:

1) Forschungsber. 1896, 448. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, III, 524; Chem. Ztg. 1896, Rep. 181; siehe auch Annal. Chim. anal. appl. 1896, I, 228; Chem. Ztg. 1896, Rep. 204. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, No. 11, T. IV. 4) Ebenda 58.

Danach mischt man 5 g der gepulverten trocknen Substanz mit etwas feinem Sand und extrahirt so lange mit 1 %iger Natriumsalicylatlösung, bis letztere farblos abfließt. Dann dampft man die Extractionsflüssigkeit auf etwa 50 cc ein und schüttelt das Alkaloid lege artis durch Chloroform vollständig aus. Nach dem Verdampfen des Chloroforms erhält man das Coffein in vollständig reinem, weissen Zustande.

Diese Methode soll nicht nur den Vorthail grosser Einfachheit bieten, sondern auch eine Gewähr dafür, dass alles etwa vorhandene Coffein dem Untersuchungsobject entzogen wird.

Bezüglich der *Bestimmung von Coffein im Thee* machte E. H. Ganse<sup>1)</sup> die Beobachtung, dass wässrige Lösungen von Coffein ohne Verlust an Alkaloid eingedampft werden können. Kochen von Coffein mit Kalk verursacht Verluste bis zu 50 %, während Kochen mit Magnesia keine Veränderung mit sich bringt. Die Methoden der Coffeinbestimmung, bei denen die Blätter erst mit Kalk behandelt und dann mit Wasser ausgekocht werden, sind daher unzuverlässig. — Als zuverlässig empfiehlt der Verfasser das Verfahren von Allen:

6 g des fein gepulverten Thees werden 6 Stunden lang mit 500 cc Wasser am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird filtrirt, zu 600 cc aufgefüllt, aufgeköcht und mit 4 g Bleizucker versetzt. Man erhitzt 10 Minuten am Rückflusskühler, filtrirt und dampft 500 cc des Filtrats (entspr. 5 g Thee) auf 50 cc ein. Der Bleiüberschuss wird durch Natriumphosphat entfernt und schliesslich wird auf 40 cc eingedampft. Die Flüssigkeit wird dann 4 bis 5 mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt schneeweisses Coffein.

Zur *Bestimmung des Coffeins* extrahirt man nach einer neuen von M. Gomberg<sup>2)</sup> angegebenen Methode durch wiederholtes Ausschütteln der Lösung oder des Pulvermaterials mit Chloroform und fällt die angesäuerte Coffeinelösung mit einem bekannten Volum Jod-Jodkalium aus, und misst das überschüssige Jod nach dem Absetzen des Niederschlages zurück. 1 g Jod = 0,3834 g Coffein, oder 1 cc  $\frac{1}{10}$  Jodlösung = 0,00485 g Coffein. Zur Bestimmung des Coffeins in Handelsproducten verfährt Verf. folgendermaassen:

Die Substanz wird mit heissem Wasser digerirt, auf ein bestimmtes Volumen gebracht, filtrirt, ein aliquoter Theil mit Bleiacetat versetzt und wieder filtrirt, entbleit, der Schwefelwasserstoff verjagt und das Filtrat in 2 Theile getheilt. Ein Theil wird, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Jod-Jodkalium versetzt, der andere ohne Säurezusatz. Nach 5 Minuten langem Stehen wird der Jodüberschuss in beiden Theilen zurückgemessen. Der Jodverbrauch des nicht angesäuerten Theiles (der Niederschlag entsteht nicht in essigsaurer, sondern nur in mineralsaurer Lösung) entspricht dem Jodverbrauch von Nichtcoffeinsubstanzen.

Ueber *gefälschten russischen Thee*, den sogenannten Rogoski'schen Thee (bereits gebrauchter Thee), der in Moskau auch unter den Namen Rogogeski verkauft wird, berichtete Borkowski<sup>3)</sup>. Die bereits gebrauchten Theeblätter werden in feuchtem Zustande mit verschiedenen einheimischen Blättern, auch mit echtem Thee gemischt, zwecks Verbesserung der Farbe und des Geschmacks

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896. XV. 95.  
Soc. 1896. XVIII. 831; Chem. Ctrbl. 1896. I. 1034.

2) Journ. Amer. Chem.

3) Rev. intern. falsific. 1896. 132; nach Ztschr. Nahr. Hyg. u. s. w. 1896. X. 284.

mit Caramel oder Campecheholzextract gekocht, ausserdem, um das Gewicht zu erhöhen, Sand oder Erde zugesetzt, sodann gerollt. Von Interesse ist die Mittheilung des Verf., dass er, entgegen anderen Beobachtern, mit der von Tichomirow angegebenen Reaction mit Kupferacetatlösung jederzeit gebrauchten Thee von frischem zu unterscheiden im Stande ist. (Eine kalt gesättigte Lösung von Kupferacetat wird in ihrer Farbe durch gebrauchten Thee auch nach Monaten nicht verändert, während frische Theeblätter die Lösung grün färben.) — Weiter theilt Verf. die Zusammensetzung eines in Warschau confiscirten Thees mit, welcher alles, nur keinen Thee enthielt; man fand in demselben Caneelrinde, Orangenschalen, Citronenschalen, Holzkohle, Fichtenholz, Erde, Nusschalen, Kürbissamen, Zwiebschalen, ja sogar Fischschuppen u. s. w. Extract 12, Tannin 13, Asche 6,5, von letzterer kaum 23 % in Salzsäure löslich.

P. Macquaire <sup>1)</sup> fand im *Maté* etwa 52 % in Wasser lösliches Extract; der leicht lösliche Antheil desselben besteht aus Alkaloid und Gerbstoff, der schwer lösliche aus Harzen. Das Alkaloid ist Coffein, andere Alkaloide fehlen. Zur Bestimmung desselben schüttelt man das mit Ammoniak versetzte eingetrocknete Wasserextract mit Chloroform, verdunstet das Chloroform, nimmt den Rückstand mit warmer verdünnter Schwefelsäure auf, filtrirt, dampft abermals zur Trockene ein und behandelt mit Chloroform, aus dessen Lösung beim Verdunsten das reine Coffein zurückbleibt. Seine Untersuchung ergab: wasserlösliches Extract 52, Coffein 0,87, Mineralsubstanzen 0,61, davon 0,28 % in Wasser löslich. Die Asche ist durch starken Eisengehalt ausgezeichnet.

B. Alexander-Katz <sup>2)</sup> hat beobachtet, dass bereits minderwerthige Waare *Maté* (*Paraguaythee*) in den Handel gelangt, indem viel Stengel und Zweige beigemischt werden, während reiner *Maté* nur aus Blättern, welche allein Coffein enthalten, bestehen soll. Im Durchschnitt enthielten 100 Th. *Maté*:

Asche A. 7,37, B. 7,24; Wasser A. 10,38, B. 9,38; Gesamtstickstoff A. 1,81, B. 2,05; Coffein A. 1,27, B. 1,15; N (ohne Coffein)  $\times$  6,25 A. 9,00, B. 10,75; Fett und Harz A. 6,58, B. 6,57; Gerbsäure A. 7,60, B. 7,74; in Wasser lösliche Stoffe A. 36,69, B. 31,18. Von der Asche waren löslich: in Wasser A. 33,74, B. 36,05; in Salzsäure A. 70,69, B. 71,24. (A = von Stengeln befreite gepulverte Waare; B = reine Originalblätterwaare). —

Verf. theilt noch Analysen der Asche der Waare, als auch der Aschenbestandtheile des wässerigen Extractes mit.

#### Gewürze.

*Gewürze, Entwurf für den Codex alimentarius austriacus*; von A. Vogl und T. F. Hanausek <sup>3)</sup>. Der Entwurf umfasst die Charakteristik folgender Gewürze:

A. Unterirdische Pflanzentheile: Ingwer; Calmus.

1) Les nouv. Remèd. 1896. XII. 345. 377. Chem. Ztg. 1896. Rep. 223.

2) Centrbl. f. Nahrungsmittel-Chemie 1896; Pharm. Centrbl. 1896. XVII. 748.

3) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u. Waar. 1896. 101, 121. 217.

B. Rinden: Zimmt.

C. Blätter und Kräuter: Majoran; Saturei; Thymian; Salbeiblätter; Lorbeerblätter.

D. Blüten und Blüthentheile: Kappern; Gewürznelken; Zimmtblüthen; Safran.

E. Früchte und Samen: Vanille; Pfeffer; Piment; Paprika und Cayennepfeffer; Mutternelken; Gewürzfrüchte der Doldenpflanzen und zwar Kümmel, römischer Kümmel, Fenchel, Anis, Coriander; Macis; Muskatnuss; Senf.

Den Beschluss des Entwurfes bilden allgemeine Bemerkungen zu dem Kapitel „Gewürze“.

Die *Untersuchung der Gewürze* behandelte eine Zusammenstellung in No. 30 der Südd. Ap.-Zeitung, welche sich theils auf die Arbeiten von Busse und die selbständigen Werke von Baier, Bujard und Elsner, theils auf die Vereinbarungen der schweiz. analyt. Chemiker, sowie auf die eigenen Ermittlungen des Einsenders stützt und zu der angestrebten Regelung der Frage über den Extract- und Aschengehalt der Gewürze wichtige Beiträge liefert, zumal der Verf. für jedes Gewürz nach seinen Erfahrungen bestimmte Grenzwerte vorschlägt. — Der Aschengehalt betrug von

	Durchschnitt im %	vorgeschlag. Grenzwert %
Caryophylli . . . . .	4,8—7,67	6
Cort. Cass. Cinnam. . . .	2—5	3
Cort. Cinnam. Ceyl. . . .	3,74—5,05	5
Crocus . . . . .	3,58—8,5	6
Fructus Amomi . . . . .	2,87—5,04	5
„ Anisi (Thür.) . . . . .	5,95—8,91	10
„ Capsici . . . . .	5—7,5	—
Piper Cayennae . . . . .	5,33—8,57	7
Fruct. Cardam. . . . .	6,23—7,85	7,5
„ „ Schale allein . . . .	11,91—14,87	—
„ „ Samen „ . . . . .	4,56—8,73	5
„ Carvi . . . . .	5,55—6,69	7
„ Coriandri . . . . .	4,68—6,34	7
„ Vanillae . . . . .	4—5,81	6
Macis . . . . .	1,62—2,64	2,5
Piper album . . . . .	1—4,32	2,5
„ nigrum . . . . .	3,2—10,94	5
Rhiz. Zedoariae . . . . .	4,42—7,11	7,5
„ Zingiberis . . . . .	4,81—8,73	7
Semen Myristicae . . . . .	2—5	3
„ Sinapis . . . . .	4,45—7,58	6

Ueber *Fortschritte auf dem Gebiete der Untersuchung und Beurtheilung von Gewürzen* gab Ed. Spaeth<sup>1)</sup> eine Zusammenstellung bis dahin veröffentlichter Arbeiten.

Ueber *neuere Verfälschungen von Gewürzen*; von Ed. Spaeth<sup>2)</sup>. Verf. weist darauf hin, dass die in den Fabriken ätherischer Oele ihres Oeles beraubten Gewürze keineswegs vernichtet werden, sondern ihren Einzug in die Gewürzfabriken halten. So werden extrahirte Nelken und Zimmt zu dem gemahlenden Gewürz gegeben. Extrahirter Pfeffer und besonders extrahirter Ingwer

1) Forschungsber. 1896. 64.

2) Ebd. III. 308.

finden in geradezu horrenden Mengen Verwendung zur Mischung unter Pfeffer und Ingwer. Auch Linsenmehl, Pfefferstiele, extrahirter Anis, weisse Mohnkuchen werden dem Pfeffer beigemischt. Gewöhnlicher Penappfeffer wird, um ihn dem werthvolleren Singaporepfeffer ähnlich zu machen, gewaschen und dann mit Russ oder Frankfurter Schwarz aufgefärbt. Kümmel, Coriander, Anis und Fenchel werden mit extrahirten Samen vermischt, Fenchel soll auch noch mit Goldacker aufgefärbt werden. Verf. theilt auch Recepte zur Herstellung von Gewürzen mit, die ihm zufällig in die Hand gekommen sind, und wirft im Anschluss hieran die Frage auf, ob es nicht endlich angebracht erscheine, gegen den Vertrieb und Verkauf von sogen. „präparirten“ Gewürzen Stellung zu nehmen. Wenn Kaffeesurrogate die Bezeichnung der in ihnen enthaltenen Stoffe führen müssten, dann sei ein analoges Verfahren bei dem Verkauf von Gewürzmischungen gewiss nicht minder gerechtfertigt. Durch den Declarationszwang könnte, wenn der Verkauf von solchen werthlosen Producten nicht gleich ganz verboten werden sollte, was das Beste wäre, diesem unlauteren Treiben am ersten ein Ziel gesetzt werden.

*Beiträge zur pharmakognostischen und chemischen Kenntniss der Cubeben und der als Verfälschung derselben beobachteten Piperaceenfrüchte; von K. Peinemann <sup>1)</sup>.*

Zwischen *japanischem* und *südeuropäischem Fenchel* besteht nach J. C. Umney <sup>2)</sup> im Aussehen ein wesentlicher Unterschied. Im ersten Augenblicke könnte man den japanischen Fenchel für Anis halten; die Früchte des ersteren sind jedoch länger und am Ende nicht spitz zulaufend. Jede Theilfrucht besitzt fünf hervortretende Rippen, der Querschnitt zeigt unter dem Mikroskop fünf oder sechs breite, in dunkeltem Gewebe liegende Oelstriemen. Im Geruch stimmt der japanische Fenchel mit dem europäischen überein, der Geschmack ist erst süß, nachher bitter. Der Geschmack des japanischen Fenchelöles soll nach Schimmel u. Co. nicht so gut sein, wie der des europäischen. Im Ganzen weicht das Oel in seiner Zusammensetzung von dem eines guten, brauchbaren Fenchelöles europäischer Herkunft nicht ab.

Auf dem englischen Markte soll von Zeit zu Zeit durch *Ausziehen erschöpfter Ingwer* neben sog. gebleichtem Ingwer, der trotz seines guten Aussehens besser als bereits extrahirter sein soll, erscheinen. Nach Liverseege <sup>3)</sup> soll man den ausgezogenen Ingwer am einfachsten durch Bestimmung des Kaltwasserextracts und des Extracts mit methylylirtem Spiritus erkennen. Die Menge des Kaltwasserextracts, die bei normalem Ingwer (von 87,7 Trockensubstanz und 12,3 Wasser) 11,8 beträgt, wird durch Ausziehen mit absolutem Alkohol nur sehr wenig, dagegen durch Ausziehen mit verdünntem Weingeist oder Wasser auf 6,8—4,7 % herabgesetzt. Die Ausbeute von Extract mit methylylirtem Spiritus beträgt

1) Arch. d. Pharm. 1896. 234. 241.

2) The Chem. and Drugg. 1896. 49. 850; Apoth.-Ztg. 1896. XI. 727.

3) Pharm. Journ. Tr. 1896. Nr. 1362, 112.

bei normalem Ingwer 6,5, nach Ausziehen mit absolutem Alkohol nur 2,9, bei Ausziehen mit Wasser 5,6 %. Diese Prüfungsmethode gibt freilich keinen Aufschluss über die Abnahme des activen Princips in dem ausgezogenen Ingwer.

Ueber *verfälschten Ingwer* berichte auch Th. P. Blunt <sup>1)</sup>. Es war von ihm eine Ingwerprobe als mit wenigstens 25 % ausgezogener Wurzel verfälscht, beanstandet worden, und zwar auf Grund folgender Analyse: Asche 2,74 %, Lösliches 1,24 %, durch kaltes Wasser Extrahirbares 6,2 %. Ein anderer Analytiker bezeichnete den Ingwer als tadellos und äusserte sich dahin, dass er extrahirte Theile schon an dem veränderten Aussehen der Stärkekörner erkannt haben würde. Bei der chemischen Untersuchung habe er 6 % Harz und 1,25 % äth. Oel gefunden, was ganz normale Zahlen seien. Die mikroskopische Untersuchung sei die sicherste. Bezüglich der angeblichen Veränderung der Stärkekörner bringt Blunt nun einige Mikrophotogramme zur Anschauung, auf welchen Pulver von echtem, guten, wie von extrahirtem Ingwerpulver und Gemische von beiden zu sehen sind. Er glaubt nicht, dass sich mikroskopische Unterschiede nachweisen lassen. — Campl. Brown hält zum Nachweis folgende Daten für nöthig: Total-Asche, wasserlösliche Asche, Analyse der Asche, alkoholisches Extract und ätherisches Oel. Hierzu kommt die Prüfung auf Geruch und Geschmack, sowie die mikro- und makroskopische Untersuchung. Gelegentlich wurde eine Verfälschung wohl durch das Mikroskop ermittelt, niemals aber durch eine nur Asche und wässriges Extract umfassende Analyse. Keating Stock fand in gutem Ingwer stets lösliche Asche 1,70—3,60, Pottasche 0,8—1,8 %. In Proben, welche ausgezogenen Ingwer enthielten, fand er 0,2 bis 1,6 Asche und 0,02 bis 0,8 % Pottasche. Ein Muster von echtem Cochinchina-Ingwer zeigte: Total-Asche 3,99, lösliche Asche 2,16, Pottasche 0,99 %. Ein mikroskopischer Nachweis extrahirten Ingwers ist seiner Ansicht nach nicht möglich. Dyer theilte u. A. folgende Analysen von japanischem Ingwer mit, und zwar 1. von unbearbeitetem und 2. solchem nach dem Waschen und Zubereiten für den Verkauf.

Total-Asche 4,4 bzw. 3,8; lösliche Asche 1,6 bzw. 1,3; wässriges Extract 12,6 bzw. 9,2; Asche des wässrigen Extracts 2,6 bzw. 2,0; ätherisches Oel, annähernd 0,7 bzw. 0,5; festes ätherisches Extract 4,4 bzw. 4,3; Alkohol. Extract nach der Aetherextraction 5,6 bzw. 3,7 %. Hieraus ist der grosse Einfluss des Waschens des Ingwers ersichtlich.

Ueber *ausgezogenen Kümmel* äusserten sich B. Dyre und H. Gilbard <sup>2)</sup>. Es lag ihnen ein zur Verfälschung dienendes Muster erschöpften Kümmels vor, welches sie mit guter Waare verglichen; es war dunkeler, aber weniger stark riechend als letztere. Wie man sieht, hat die Erschöpfung den meisten Einfluss auf die Menge des ätherischen Oels, welche nur 0,1 % betrug — echter Kümmel enthielt 1,9 bzw. 1,5 % —, ausgeübt.

1) Analyst XXI. 249.

2) Ebd. 1896. 245.

In einer Abhandlung über *Macis* behandelt W. Busse<sup>1)</sup> die „echte Macis“ von *Myristica fragrans* Houtt., die „Papua-Macis“ von *Myr. argentea* Warb. und die „wilde Bombay-Macis“ von *Myr. malabarica* Lam., welch' letztere lediglich wegen ihrer Verwendung als Fälschungsmittel Interesse bietet. Aus den Erörterungen geht hervor, dass die rein anatomischen Unterschiede der drei Macisarten — weil oft zu stark verwischt — nicht hinreichen, um diese in Pulvergemischen neben einander erkennen zu lassen. Der Nachweis von Papuamacis würde auf mikroskopischem Wege überhaupt kaum zu bewerkstelligen sein. Bei der chemischen Untersuchung des Macispulvers kommt gegenwärtig ausser der Aschenbestimmung nur die Prüfung auf Bombay-Macis in Frage, wesshalb auch die in neuerer Zeit vorgeschlagenen chemischen Untersuchungsmethoden in erster Linie auf den Nachweis von Bombay-Macis Rücksicht nehmen. Die Eigenschaften des charakteristischen Farbstoffes sind hier von besonderem Werthe. Man arbeitet bei diesen Prüfungen am besten stets mit Auszügen von bekannter Stärke und unter Ausführung von Vergleichsreactionen mit Auszügen aus reinem Macispulver. Die Auszüge stellt man her, indem man 3 g Macispulver mit 30 cc absolutem Alkohol übergiesst, die Mischung unter wiederholtem Schütteln einen Tag stehen lässt und dann ohne Auswaschen oder Ergänzung des Filtrates filtrirt. Bei Anwesenheit von nur geringen Mengen von Curcuma zeigt die Flüssigkeit grünliche Fluorescenz. Als sicherste Reagentien erwiesen sich das von Waage empfohlene Kaliumchromat und Ammoniak.

Chromatprobe: Etwa 1 cc des Auszuges wird mit Wasser (1 : 3) gemischt, ca. 1 cc einer 1 %igen Kaliumchromatlösung zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Reine Macis liefert eine rein gelbe, milchige Flüssigkeit. Curcuma färbt rothgelb, Bombay-Macis lehmig-ockerfarben bis gesättigt braun. Papua-Macis verhält sich indifferent.

Ammoniakprobe: 1 cc des Auszuges wird mit Wasser (1 : 8) gemischt, einige Tropfen starkes Ammoniak zugesetzt und stark umgeschüttelt. Reine Macis liefert eine rosa gefärbte Flüssigkeit, 2 1/2 % Bombay-Macis färben tieforange, 5 % gelbroth. Papua-Macis liefert eine weissliche Emulsion.

Von anderen zum Nachweise der Bombay-Macis vorgeschlagenen Reagentien erwiesen sich als völlig unbrauchbar: Bleiacetat und Chromalaun, als unzureichend: bas. Bleiacetat (Hefelmann's Probe), Eisenalaun und Ferriacetat. Verf. prüfte dann, ob man vielleicht mittels der Capillaranalyse zur sicheren Erkennung der Bombay-Macis gelangen könne, und erzielte hierbei günstige Ergebnisse.

Filtrirpapier in Streifen von 15 mm Breite wurde in die in Bechergläsern befindlichen alkoholischen Auszüge eingehängt, so dass es 10—12 mm tief eintauchte. Die mit dem Macisauszuge 30 Minuten lang getränkten und sodann getrockneten Papierstreifen wurden schnell in zum Sieden erhitztes, gesättigtes Barytwasser getaucht und dann sofort auf reinem Filtrirpapier zum Trocknen ausgebreitet. Zunächst tritt bei sämtlichen Proben reiner Macis, wie bei Mischungen mit Bombay-Macis Braunfärbung der Streifen ein, die sich jedoch schon nach kurzer Zeit durch Ablassen und Auftreten

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt. 1895. XI. 628.



röthlicher Töne verändert. Erst nachdem die Streifen völlig trocken geworden (nach mehreren Stunden), lässt sich das Ergebniss beurtheilen. Bei reiner echter Macis sind dann die Gürtel bräunlichgelb gefärbt, der untere Theil der Streifen ist blassröthlich; ähnlich, nur bedeutend schwächer, reagirt Papua-Macis. Bei Gegenwart von Bombay-Macis erscheinen die Gürtel ziegelroth. Vergleichsreactionen mit Gemischen von bekannter Zusammensetzung gestatten eine annähernde quantitative Bestimmung.

Der Fettgehalt der Papua-Macis übertrifft den der beiden anderen Macisorten, mithin lässt sich bei einem dunkelgefärbten Macispulver von sehr hohem Fettgehalt, sonst aber normaler Beschaffenheit, auf das Vorhandensein von Papua-Macis schliessen. Bezüglich des höchstzulässigen Gehaltes an Gesamtasche und in Salzsäure unlöslicher Asche (Sand) empfiehlt Verf., an den von der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie aufgestellten Grenzzahlen (nämlich 2,5 % bzw. 0,5 %) festzuhalten. Diese Zahlen gelten vorläufig auch für Papua-Macis.

*Vergleichend-anatomische Studien über die Samen der Myristicaceen und ihre Arillen*; von K. Th. Hallström<sup>1)</sup>. Verf. hat die Ergebnisse seiner Beobachtungen zusammengestellt.

Zwischen deutschem und französischem Majoran besteht nach Ed. Spaeth<sup>2)</sup> bezüglich des Gehaltes an Mineralbestandtheilen und an Sand und Thon kein Unterschied. G. Rupp hatte seiner Zeit folgende Grenzzahlen vorgeschlagen:

1. für zerschnittenen, gepulverten deutschen Majoran: 10 % Asche mit 2 % Sand;
2. für dergl. französischen: 12,5 % Asche mit 2,5 % Sand;
3. für deutschen Blättermajoran: 14,5 % Asche mit 2,5 % Sand;
4. für desgl. französischen: 16,5 % Asche mit 3,5 % Sand.

Die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie setzte für marktfähigen Majoran als höchste Grenzzahlen fest: 10 % Asche mit 2 % Sand. Späth findet nun die Grenzzahlen der bayerischen Chemiker zu niedrig und schlägt vor, den Maximalaschengehalt für marktfähigen Majoran auf 14 %, den des in Salzsäure Unlöslichen von 2 % auf 3,5 % zu erhöhen.

Die mikroskopischen Kennzeichen von Pimentstielen und Nelkenstielen hat Ed. Spaeth<sup>3)</sup> wie folgt zusammengestellt:

Pimentstiele.

Nelkenstiele.

Charakteristische Gewebtheile sind:

1. Die hellen, einzelligen Haare, an einer Seite meist kolbenartig verdickt, von verschiedener Form und Länge.

2. Die helleren, zum Theil farblosen Bastfasern, ferner die zarter ausgebildeten, weniger stark gefärbten Holzelemente; weniger deutlich ausgebildete Treppengefässe.

3. Die Steinzellen, die sich weit seltener finden, wie in den Nelkenstielen und im Pimentpulver, sind meist farblos und klein, gleichmässig verdickt.

1. Haare fehlen vollständig.

2. Die Bastfasern, sowie Holzelemente sind stärker, derber entwickelt und viel stärker (meist b. a. ungelb) gefärbt; charakteristisch sind die zahlreichen Treppengefässe.

3. In dem dünnwandigen Parenchym unter den Epidermiszellen finden sich Steinzellen, die theils einseitig, theils gleichmässig verdickt, meist gelb gefärbt sind.

1) Arch. d. Pharm. 1895. 443.

2) Forschungsber. 1896. 128.

3) Ebd. 1895. II. 419.

4. Die Epidermis ist kaum erkennbar.

4. Die stark cuticularisirte und relativ grosszellige Oberhaut kommt häufig vor.

F. E. Bauer und A. Hilger<sup>1)</sup> hatten sich zunächst die Aufgabe gestellt, eine Methode zum sicheren *Nachweise von grösseren Mengen Pfefferschalen im Pfeffer* ausfindig zu machen. Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse lassen folgende Erwägungen zu:

I. Durch die Bestimmung des bei der Destillation des Pfeffers mit Salzsäure enthaltenen Furfurols als Furfurolhydrazon lässt sich ein Zusatz von mehr als 15 % Schalen zu reinem schwarzen Pfeffer mit ziemlicher Sicherheit nachweisen. Als Grenze der Hydrazonmenge für reinen schwarzen Pfeffer, auf 5 g der bei 100° getrockneten Substanz bezogen, würde 0,25—0,27 g anzunehmen sein. Mittelzahlen für weissen Pfeffer sind 0,046—0,052 g, für schwarzen Pfeffer 0,20—0,23 g, für Bruch, Staub, Schalen 0,41—0,56 g Furfurolhydrazon. Eine mikroskopische Untersuchung muss jedoch der chemischen Untersuchung vorausgehen, da unter Umständen andere dem Pfeffer beigemischte Substanzen Furfurol liefern können.

II. Unter den verschiedenen Verfahren der Bestimmung des Piperins ist das zweckmässigste dasjenige, welches auf der Zersetzung des Piperins mit Salpetersäure, Uebersättigen mit Alkali, Abdestilliren und Titration des Destillates beruht. Mittelzahlen sind für weissen Pfeffer 6,4 %, für schwarzen Pfeffer 5,7—7,7 %, für reine Schalen 0,2 % Piperin. Ein Verdacht auf fremde Zusätze bzw. Schalen wird in der Regel begründet sein, wenn bei einer Pfefferprobe der Piperingehalt weniger als 4 % beträgt. — Bei der Untersuchung von Pfeffer auf Schalenzusatz steht die Hydrazon- und Bleizahlbestimmung der Aschenbestimmung ergänzend zur Seite; in zweifelhaften Fällen wird ausserdem eine Piperinbestimmung weitere Aufschlüsse geben können. —

Bei diesen Untersuchungen wurde auch der „*lange Pfeffer*“, die Fruchtkolben von *Chavica officinarum* Miq. und *Chavica Roxburghii* Miq. berücksichtigt. Der Piperingehalt des langen Pfeffers wurde zu 4,8 und 5,2 % gefunden; 5 g der Trockensubstanz lieferten 0,1977 bzw. 0,1852 g Furfurolhydrazon. Der Gehalt an Reinasche betrug 6,807 bzw. 6,029 %. Die Reinasche enthält:

Phosphorsäure 8,36, Schwefelsäure 8,01, Salzsäure 9,32, Eisenoxyd 2,19, Kalk 13,97, Magnesia 4,06, Alkalien 62,05 %.

Von B. Fischer<sup>2)</sup> beobachtete *Verfälschungen des Pfeffers* bestanden in einem bis etwa 50 % betragenden Zusätze von Palmkernen, Raps, Senf, Weizenmehl, nicht näher bestimmbar Gramineensamen, nicht näher bestimmbarer Baumrinde, in einem Falle auch noch eines blauen Farbstoffes.

Eine in letzter Zeit öfters beobachtete *Fälschung des gemahlten Pfeffers* besteht nach Uhl<sup>3)</sup> im Zusatz von entölten und mitgemahlten Wachholderbeeren. In den meisten Fällen werden sich bei solchen Fälschungen schon mit blossem Auge vollständig erhaltene Nadeln des Wachholderstrauches im Pfefferpulver auffinden lassen, da sie wegen ihrer flachen Form beim Mahlen garnicht oder nur wenig angegriffen werden. Bei der

1) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1896. III. 113

2) Jahresber. d. chem. Untersuch.-Amtes der Stadt Breslau 1894—95.

3) Forschungsber. 1896, S. 127.

mikroskopischen Prüfung sind Fragmente solcher Nadeln durch die parallel nebeneinander liegenden Faserzellen, deren Inneres bei ausgetrocknetem Material theilweise und zwar unterbrochen mit einer markartigen Substanz erfüllt ist, leicht zu erkennen.

**Safranfälschungen.** Ein von F. Ranwez<sup>1)</sup> untersuchter ganzer Safran lieferte 60 % Asche, die fast ganz aus Baryumsulfat bestand. Die beschwerten Filamente liessen sich durch Chloroform von den nicht beschwerten trennen; letztere schwimmen oben, die beschwerten sinken unter, ohne im übrigen verändert zu werden. — Als ein anderes Verfälschungsmittel des Safrans wird in der Pharm. Post eine noch nicht genau ermittelte, roth gefärbte, mit Honig und Baryumsulfat beschwerte Pflanzenfaser erwähnt, die den getrockneten Safrannarben sehr ähnlich ist und dem echten Safran zu 25 bis 70 % beigemischt gefunden worden ist. Zur Erkennung legt man eine Safranprobe in warmes Wasser und lässt einige Minuten ruhig stehen; die falschen Fasern sinken in Folge ihrer Schwere rasch zu Boden und verlieren schnell die Farbe, so dass sie nur noch blassröthlich aussehen; die schleimige, am Boden liegende Masse besteht aus Honig und Baryumsulfat. — Ein von Morpurgo<sup>2)</sup> untersuchter Safran unterschied sich von bester Gatinais-Waare durch nichts anderes, als dass die Farbe etwas dunkler war. Auffallender Weise ergab die Analyse aber 14,50 % Feuchtigkeit und 14,08 % Asche. Die mikroskopische Untersuchung liess nun innerhalb des Zellgewebes bald eine Menge abnormaler Krystalle erkennen, auch liessen die in Wasser aufgeweichten Fäden etwas weisses Pulver fallen, welches sich als Baryumsulfat erwies. Der Farbstoff, wie überhaupt die Farbekraft des Safrans war vollkommen intact geblieben. Verfasser ist der Ansicht, dass die fragliche Waare zunächst mit der Lösung eines Baryumsalzes behandelt worden sei, nach dessen Aufnahme durch die Zellen aber mit einer Sulfatlösung, so dass sich die Bildung des Baryumsulfats theils innerhalb des Zellgewebes, theils an der Oberfläche der Fäden vollzogen habe. Im letzteren Fall wurde der gebildete Niederschlag vom Farbstoff der Safrannarben derartig umhüllt, dass er makroskopisch nicht zu ermitteln war. — Eine Verfälschung des Safrans mit Fett ist neuerdings von H. Bremer<sup>3)</sup> beobachtet worden. — Von 17 Proben von spanischem Safran fand Klebler<sup>4)</sup> nur acht rein; fünf waren mit Baryumsulfat beschwert, drei enthielten beigemischten fremden Farbstoff, in einer waren mindestens 10 % gefärbte Staubfäden vorhanden. — Ein von Chicote<sup>5)</sup> untersuchter Safran bestand aus Narben und Staubfäden des *Crocus*, welchem zahlreiche vegetabilische Fasern von bläulich-rother Farbe beigemischt waren. In destillirtes Wasser gebracht, färben sie letzteres lebhaft bläulich-roth und werden selbst weiss. Die Fasern sind wahrscheinlich die

1) Annal. de Pharm. 1896, No. 6.

I. No. 11.

3) Forschungsber. 1896, 439.

Pharm. 1896, 198.

2) Giornal. di Farm. 1896,

4) Amer. Journ. of

5) Journ. de Pharm. et de Chim. 1896, No. 3, 117.

Staubfäden einer in Spanien verbreiteten Nelke. Der Farbstoff war ein saures Fuchsin, das mittels Glykose fixirt war. Sodalösung entfärbte den wässerigen Auszug vollständig, auf Zusatz von Schwefelsäure erschien die Farbe wieder.

Ein *Ersatzmittel für Safran* sind nach Heim<sup>1)</sup> die Blüten von *Tritonia aurea* Popp (*Babiana aurea* Kltsch., *Crocospa aurea* Pl.)

Ueber die *Unterscheidung von echtem und falschem Sternanis* hat Walter Laurén<sup>2)</sup> seine unter Tschirch gemachten Studien veröffentlicht. Die Arbeit bestätigt die von Vogel angegebenen Differenzen der Pallissaden- und Sklerenchymzellen des Endokarps an der Dehiscenzfläche der beiden Sternanisarten; doch fand er die Pallissadenzellen bei dem falschen Sternanis (Sikimifrüchten) nur insoweit kleiner, als sie kürzer als die echten sind (375  $\mu$  gegen 500), während der Querdurchmesser zwischen denselben Grenzen schwankt. Der Uebergang der Sklerenchymzellen der Dehiscenzfläche ist bei den Sikimifrüchten sehr scharf, bei dem echten Sternanis nehmen die Wandungen allmählich an Dicke ab. Beim echten Sternanis finden sich die längsten Zellen unmittelbar in der Nähe der Dehiscenzfläche, bei den Sikimi erst in einem Abstände von 1 mm. Laurén bestätigt ferner die Angaben von Pfister über die Differenzen der Aleuronatkörner in den Samen, die allerdings für die Beurtheilung der Echtheit manchmal nicht in Betracht gezogen werden können, weil in den Sikimifrüchten sehr häufig die Samen fehlschlagen und man selten zu Aleuronatuntersuchungen geeignete Samen findet. Bei *Illicium verum* ist die Oberfläche der Körner sehr uneben, höckerig, das ganze Korn drüsenartig; die Form ist kuglig, doch kommen auch in die Länge gezogene vor, Kristalloide sind selten, kleine Globoiden sind in jedem Korne vorhanden. Bei *Illicium religiosum* sind die Körner oval, selten rund, glatt und glänzend, enthalten 2 oder 3 grosse Kristalloide und eine Menge die Kristalloide wie ein Mantel umschliessender Globoide. Ausserdem findet man zahlreiche grosse Solitärkörner, die beim echten Sternanis fehlen. — Eine sehr einfache Methode zur chemischen Unterscheidung des echten Sternanis von dem giftigen *Illicium religiosum* gründet sich darauf, dass die Sikimifrüchte (der giftige Sternanis) kein Anethol enthalten, während der echte Sternanis sehr reich an diesem ist.

Man zerbricht die zu untersuchenden Carpelle in kleine Stückchen, entfernt die Samen, bringt die zerkleinerten Carpelle in ein Probirgläschen und kocht mit 1–2 cc Alkohol einige Minuten lang, bis die Flüssigkeit eine schwache aber deutlich gelbe Farbe angenommen hat. Dann dekanthirt man die Flüssigkeit in ein anderes Probirglas und verdünnt mit Wasser. Die Carpelle von giftigem Sternanis geben hierbei eine klare Flüssigkeit, während der alkoholische Auszug des echten Sternanis von ausfallendem Anethol milchig trübe wird. Lässt man diese alkoholischen Auszüge auf zwei Uhr-

1) Les. Nouv. Remèd Zeitschr. f. Nahr. Hyg. Waar. 1896, 103.

2) Nord. Farm. Tidskr. 1896, 293.

gläsern verdunsten, so giebt giftiger Sternanis schön ausgebildete Krystalle (von Sikiminsäure?) in grosser Zahl, das ganze Uhrgläschen überziehend, während echter Anis nur sehr kleine undeutliche Krystalle oder gar Zucker liefert.

*Trüffeln (Terfs) von Mesrata in Tripolis*<sup>1)</sup>, sowie *Griechische Trüffeln* hat A. Chatin<sup>2)</sup> bestimmt bezw. näher untersucht.

Eine von W. Tichomirow<sup>3)</sup> beobachtete *Verfälschung der französischen Trüffel* durch die sog. polnische oder Troizki-Trüffel lässt sich durch das Mikroskop leicht erkennen. Während die echte Perigord-Trüffel grosse, braune, elliptische, mit Stacheln oder einem dicken, durchsichtigen, von braunen Porenkanälchen durchsetzten Rand versehene Sporen inmitten der sphärischen Schläuche erkennen lässt (T. mesentericum, T. aestivum, T. uncinatum), in welcher 1—4 Sporen verschiedener Grösse eingelagert sind, finden sich in der falschen Troizki'schen Trüffel (Choiromyces meandriformis) hellbraun gefärbte, zerstreut liegende, sphärische Sporen, welche bedeutend kleiner sind und von stets gleicher Grösse, Ansätze von charakteristischen, stumpfen und länglichen Würzchen zeigen. Dem Aufsätze sind eine Anzahl mikroskopischer Bilder zur Erklärung beigegeben.

*Cinnamon Chips* sind Abfälle und Spähne, welche sich beim Schneiden und Abschälen des Ceylon-Zimmts ergeben; dieselben werden gegenwärtig wieder in ausgedehntem Maasse dem Zimmpulver beigemischt. Ihre Erkennung bietet besondere Schwierigkeiten nicht dar, weil einzelne Partikel schon makroskopisch durch ihre lichte Färbung auffallen und dann bei der mikroskopischen Prüfung ihre Abstammung leicht erkennen lassen. Als Leitelemente kommen in Betracht: die rechteckigen, dickwandigen, getüpfelten Markstrahlzellen, die Gefässe mit reicher Wandskulptur verschiedenartigster Tüpfelbildung und die grossen, ausserordentlich dickwandigen, getüpfelten Holzparenchymzellen. Treffen alle diese Factoren zusammen, so lässt sich auf das Holz des Zimmbaumes schliessen. Der Ansicht Pfister's, dass die Chips dazu dienen sollen, die Eigenschaften von Zimmpulver, das aus geringeren Sorten hergestellt wurde, zu verbessern, vermag Hanausek nicht beizustimmen<sup>4)</sup>.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in den sogen. Gewürzmühlen dem minderwerthigen, scharfschmeckenden Zimmpulver Rohrzucker zugesetzt wird, um den Geschmack zu mildern. R. Hefelmann's<sup>5)</sup> Erfahrungen lehren jedoch, dass der *Zuckerzusatz* auch in anderer Absicht vorgenommen werden kann, nämlich zur Verdeckung eines starken *Sandgehaltes von gemahlenem Zimbruch*. Als hervorragendes Kriterium für die Reinheit des Zimmpulvers wird der Aschengehalt desselben angesehen, der mehr als 5 % nicht betragen soll. Um diesen Aschengehalt bei sandigem Zimmpulver zu verringern, setzten die Fälscher Rohrzucker hinzu

1) Compt. rend. 122. 861.

2) Ebenda 123, No. 14.

3) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. Waar. 1896, 284.

4) Zeitschr. d. allg.

Oesterr. Apoth. V. 1896, 34.

5) Pharm. Centralh. 1896, 699.

und erreichten auch in den meisten Fällen ihren Zweck unbehelligt, da die chemische Prüfung bisher auf diese Beimengung sich nicht erstreckte. Der Nachweis des Rohrzuckers bietet keine Schwierigkeiten, da wässrige Auszüge ungezuckerter Zimmtproben, wie auch Spaeth gefunden hat, niemals eine Rechtspolarisation zeigen; Ceylonzimmt giebt sogar nach Spaeth eine geringe Linksdrehung in Folge seines grösseren Invertzuckergehaltes.

Zur Polarisation schüttelte Hefelmann 10 g Zimmpulver im 200 cc-Maasskolben mit kaltem Wasser aus, filtrirte nach eintägigem Stehenlassen 100 cc ab, dampfte dieselben bis auf 10 cc ein, spülte den Rückstand in ein Eudiometerrohr, entfärbte mit wenig Bleiessig, entbleite mit Natriumsulfat und brachte das Volumen auf 30 cc. Die direct reducirenden Stoffe wurden im nicht entfärbten wässrigen Extract von je 10 g Zimmt plus 100 cc Wasser titrimetrisch mit Fehling'scher Lösung bestimmt, darauf wurden zur titrimetrischen Bestimmung des Rohrzuckers je 20 cc obiger Lösung mit 2 cc einprocentiger Salzsäure 30 Minuten lang im siedenden Wasser invertirt, darauf neutralisirt, auf 50 cc aufgefüllt und mit Fehling'scher Lösung titirt.

Angesichts dieser neuen Fälschungsart macht Verfasser noch darauf aufmerksam, dass Gewürzpulver nicht nur auf ihren Aschegehalt, sondern auch auf den Sandgehalt zu prüfen seien und dass die von Spaeth empfohlene Chloroformprobe niemals unterlassen werden solle.

Ein *qualitativer Nachweis des Zuckers in Zimmt und Macis* kann nach Ed. Spaeth<sup>1)</sup> leicht dadurch erbracht werden, dass man die zu prüfenden Gewürze mit Chloroform in einem Sedimentirgefäss schüttelt, wobei etwa vorhandener Zucker rasch zu Boden fällt. Zum quantitativen Nachweise werden 20 g Zimmpulver am besten in einem längeren Cylinder mit 100 cc Wasser vermischt und einige Minuten tüchtig umgeschüttelt; nach 10 Minuten wird dieses Durchschütteln wiederholt und dann durch ein Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrate werden 25 cc in ein Kölbchen gebracht, 2,5 cc Bleiessig hinzugegeben und nach dem Filtriren die Flüssigkeit im 220 mm Rohr polarisirt. Nach den Untersuchungen des Verf. verursacht nur der Ceylonzimmt eine Drehung nach links; möglicherweise könne durch diese Art der Prüfung sogar ein gewisses Unterscheidungsmerkmal zwischen gemahlenem Ceylonzimmt und gewöhnlicher Zimmtcassie gewonnen werden. Zum quantitativen Nachweis eines Zuckerzusatzes in Macis werden 10–20 g Macis mit 100 cc Wasser mehrere Minuten tüchtig durchgeschüttelt, 10 Minuten stehen gelassen, wieder geschüttelt und dann filtrirt; 50 cc des Filtrates werden mit 2,5 cc Bleiessig und einigen Tropfen Thonerdehydratmischung versetzt, auf 55 cc aufgefüllt, dann filtrirt und die Lösung im 220 mm Rohr polarisirt. Reine Macis, in dieser Weise behandelt, gab keine Stoffe an das Wasser ab, welche die Ebene des polarisirten Lichtstrahles veränderten. Man darf die Gewürze nicht länger mit Wasser stehen lassen, wie angegeben.

---

1) Forschungsber. 1896, III. 291.

## Essig.

Zum Nachweise von Mineralsäuren neben Essigsäure, speciell im Essig vertheilt man nach G. Griggi<sup>1)</sup> in einer flachen Porzellanschale 1 cc des zu prüfenden Essigs und bringt hierzu einen Tropfen einer alkoholischen Fuchsinlösung, die in 100 cc 90 volumprocentigem Alkohol 25 g Fuchsin gelöst enthält. Werden beide Flüssigkeiten gemischt, so erscheint, wenn nur Essigsäure vorhanden, die Farbe der Fuchsinlösung unbeeinträchtigt, eher sogar noch etwas tiefer. Ist jedoch eine Mineralsäure zugegen, so nimmt die Flüssigkeit eine schmutziggelbe Färbung an. Neutralisirt man mit einem Alkali, so erscheint die ursprüngliche Fuchsinfarbe wieder. Die Reaction soll schon bei verhältnissmässig geringen Mengen von Mineralsäuren (1 %) eintreten.

Ueber die Unzulänglichkeit der gegenwärtig angewendeten Methoden zum Nachweis von Alkoholessig; von H. Quantin<sup>2)</sup>. Abgesehen von dem eigenartigen Bouquet, das der Weinessig hat, unterscheidet sich derselbe von dem Alkoholessig durch einen verhältnissmässig hohen Gehalt an Trockenextract und Weinstein, die dem Alkoholessig fehlen. Man sollte nun meinen, eine gleichzeitige Abnahme im Gehalte an Trockenextract und Weinstein lasse auf einen Zusatz von Alkoholessig schliessen; doch kann dies auch von einem Zusatz von Wasser zu einem an Essigsäure reichen Essig herrühren. Nach den Arbeiten von Girard und Dupré überschreitet das Verhältniss der Essigsäure zum Trockenextract im Weinessig nie den Werth 4,9, während für Alkoholessig dies Verhältniss stets über 13 war. Girard glaubte in dem Werthe 4,9 ein Merkmal gefunden zu haben, um Alkoholessig in einem Weinessig nachzuweisen. Quantin stellt nun fest, dass die Zahl 4,9 durchaus nicht der Maximalwerth ist, den das betr. Verhältniss erreichen kann. Er weist an Beispielen nach, dass es ganz einfach ist, ohne Wein oder Weinessig ein Product herzustellen, das bei der Analyse die Kennzeichen und die Verhältnisszahl 4,9 des reinen oder sog. reinen Weinessigs zeigt; hingegen giebt es auch eine grosse Anzahl Weinessigsorten, die das Verhältniss 4,9 nicht aufweisen. Nach dem Verf. begehen Girard und Dupré schon gleich einen Fehler dadurch, dass sie in einem normalen Weine das Verhältniss des Gewichtes des Alkohols zum Extracte wie 4:1 annehmen. Der Wirklichkeit viel näher als die Zahl 4 kommt die Zahl 6,5. Verf. meint, man könne vielleicht die Gegenwart von Alkoholessig im Weinessig nachweisen durch Zusatz einer minimalen Menge eines unschädlichen, aber leicht erkennbaren Stoffes zu dem zur Fabrikation bestimmten Alkohol; Phenolphthalein (1—2 g pro 1 hl) würde vollkommen diesen Zweck erfüllen.

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 594.

2) Monit. scient. 1896, 4. Sér. 10. 171; Chem. Ztg. 1896, XX. Rep. 66.

Die Feststellung des Begriffes „Weinessig“ formulirt K. Farnsteiner<sup>1)</sup> wie folgt:

a) nach strengster Auffassung darf „Weinessig“ nur aus Wein erzeugt werden; b) es muss dem Essiggut so viel Wein zugesetzt werden, dass das fertige Product den deutlichen Geruch und Geschmack des betreffenden Weines erkennen lässt; c) es ist eine irrige Auffassung seitens der Essigfabrikanten, dass das mit Zuckercouleur gefärbte, ohne allen Wein dargestellte 6 %ige Product als „Weinessig“, dagegen das 2,5 %ige mit „Bier- oder Schnell-essig“ bezeichnet werden dürfe. Farnsteiner schliesst sich dem zweiten Gutachten an und bezeichnet danach Weinessig als „einen Essig, welcher aus einem Essiggut erzeugt wurde, das in 100 Volumtheilen mindestens 20 Raumtheile eines dem Weingesetz entsprechenden Weines enthält“.

(Dem gegenüber ist zu bemerken, dass Essige aus Essigsprit mit einem Zusatz von Wein kaum noch als Weinessig abgegeben werden können, ohne gegen das Nahrungsmittelgesetz zu verstossen; denn man wird doch immerhin daran festhalten müssen, dass ein Weinessig zum hervorragenden Theil aus Wein oder Trauben bereitet wird, resp. dass diese als Ausgangspuncte zur Herstellung gedient haben.)

Um zu ermitteln, welche Extract- und Aschengehaltsveränderung im Wein durch die Essiggährung hervorgerufen wird, wurden 13 Weinproben dem Gährungsprocess unterworfen und dabei gefunden, dass sich die Quantität der Asche fast gar nicht, jene des Extractes hingegen um 6,2—16,6 %o verminderte. Schnell-essige, ohne Wein erzeugt, zeigten nur etwa 1 %o Extract. Soll also die oben aufgestellte Forderung eines Mindestgehaltes von 20 %o Wein erfüllt sein, so muss (unter der Bedingung, dass der Wein nur 1,5 %o Extract besitzt) der betreffende „Weinessig“ wenigstens an Extract 0,4 g in 100 cc Essig liefern, denn 0,1 + 0,3 = 0,4 %o. Auf den Aschengehalt ist um so weniger Gewicht zu legen als man dem Essiggut häufig gewisse Substanzen als Nährmittel des Mycoderma aceti zusetzt. Eine wesentliche Herabminderung des Extractgehaltes in Folge längeren Lagern des Essigs unter ungünstigen Verhältnissen konnte durch darauf hinzzielende Versuche nicht festgestellt werden.

Bemerkenswerth ist die Wettendorfer's Spiritus-Ind. entnommene Mittheilung, dass der aus *Trester- oder Gelägerwein hergestellte Weinessig* viel aromatischer und extractreicher ist als der aus normalem oder stichig gewordenem Naturwein, weshalb dessen Erzeugung, insbesondere Trester-Weinessig, sehr zu empfehlen ist.

Die bestehende Literatur gründet die *Erkennung von Weinessig* meist auf das Vorhandensein von Weinstein. Die Abwesenheit von Weinstein lässt indessen wie Tretzel<sup>2)</sup> ausführt, noch nicht zu, einen Essig nicht als Weinessig zu bezeichnen, da es auch echte Traubenweine giebt, die keinen oder nur sehr wenig Weinstein enthalten. Hauptsächlich maassgebend für die Beurtheilung eines Weinessigs sind ausser seinem sonstigen Verhalten

1) Forsch. 1896, 54.

2) Forschungsber. Lebensm. Hyg. 1896, 186.



der Extractgehalt und der Gehalt an Mineralbestandtheilen. Diese dürfen keineswegs zu niedrige sein.

Der *Weinessig aus Apfelwein* ist eine gelblichbraune Flüssigkeit von apfelähnlichem Geruch, einem specifischen Gewicht von 1,013—1,016 und enthält 3,5—6 % Essigsäure und 1,5—2 % Extractivstoffe. Nach Chas. H. Steinkamp unterscheidet er sich von anderen Weinessigproben dadurch, dass er beim Abdampfen ein Extract liefert, das wie gekochte Aepfel riecht und schmeckt, sowie dass er Aepfelsäure enthält. — Ein *guter Weinessig entspricht folgenden Anforderungen*: 1. giebt Niederschlag mit Bleiacetat; 2. hinterlässt eine alkalisch reagirende Asche; 3. hat ein specifisches Gewicht von 1,013—1,016; 4. liefert 1,5—2,0 % Extractivstoffe und 0,2—0,5 % Asche; 5. giebt mit Baryumnitrat, Silbernitrat oder Schwefelwasserstoff nur einen leichten Niederschlag. — Verfälscht wird der Weinessig ausser mit Wasser mit Mineralsäuren, Holzessig und verschiedenen Farbstoffen und organischen Körpern. — Verf. untersuchte zehn Proben, von denen nur eine verdächtig erschien, da sie mit Bleiacetat keine Fällung gab.

#### Bier.

Ueber *Differenzen bei Trockensubstanz-Bestimmung von Malz*; von Heinrich Král<sup>1)</sup>.

*Einige Bemerkungen über die quantitative Trennung der in der Bierwürze vorhandenen Proteinstoffe*; von H. Schjerning<sup>2)</sup>. Der Verf. giebt ein von ihm mit Erfolg angewendetes Verfahren der Trennung der Proteinstoffe an und die zu demselben dienenden Fällungsmittel, nämlich: 1. Zinnchloridlösung (50 g Zinn auf 1 Liter); 2. Bleiacetat in ca. 10 %iger Lösung mit Essigsäure angesäuert; 3. Essigsäure, 15 cc 45 %ige Essigsäure auf 1 Liter; 4. Uranacetatlösung, ca. 10 %ig, und reines, trockenes, lamellirtes, essigsaures Eisenoxyd. Die Fällung mit Zinnchlorid enthält die Albumine, die mit Bleiacetat Albumin und Denuclein, die mit Ferriacetat Albumin, Denuclein und Propepton, die mit Uranacetat Albumin, Denuclein, Propepton und Pepton.

Seitens E. Jalowetz<sup>3)</sup> wird für die Zweckmässigkeit der Jodlösung zur *Bestimmung der Farbentiefe der Würze* eingetreten, aber hervorgehoben, dass die Tönung der Jodlösung von ihrer Bereitung abhängt, besonders von der Menge des angewendeten Jodkaliums. Man soll für  $\frac{1}{100}$  Jodlösung 4 g getrocknetes Jodkalium verwenden. Um im Laboratorium eine haltbare Farblösung zu erhalten, bereitet sich Verf. ein alkoholisches Farbextract von Malz, das auf Jodlösung gestellt wird. — Zu dieser Mittheilung macht J. Brand<sup>4)</sup> darauf aufmerksam, dass einen grossen Einfluss auf die mehr oder minder grosse Haltbarkeit

1) Pharm. Centralh. 1896, 105.  
XXXV. 285.

2) Zeitschr. f. anal. Chem.

3) Allg. Zeitschr. f. Bierbr. u. Malzf. XXXIV. 736.

4) Zeitschr. ges. Brauw. N. F. XIX. 497.

verdünnter Jodlösungen auch die Zusammensetzung des Glases hat und wahrscheinlich mit der Alkalität und Löslichkeit desselben zusammenhängt.

*Inwieweit stimmen die Gährversuche im Kleinen (Laboratoriumsversuche) mit den Gährungen in der Praxis überein?* Von Hantke<sup>1)</sup>.

Ueber den Nachweis des Zuckers in vergohrenen Würzen und den unvergärbaren Würzerest der Hefen Saaz, Froberg und Logos; von E. Prior<sup>2)</sup>.

*Gähr- und Concurrenzversuche mit verschiedenen Hefen;* von Iwan Schukow<sup>3)</sup>. Die auf Veranlassung von P. Lindner durchgeführten Gährversuche wurden angestellt: 1. mit süsser, ungehopfter Würze; 2. mit derselben Würze sauer, a) von *Pediococcus acidilactici* und b) von *Bacillus acidilactici*; 3. mit gehopfter Würze ohne und mit Peptonzusatz. Untersucht wurde eine Reihe von Brennerhefen, Presshefen, Weissbierhefen, untergährige Brauerhefen, Schizosacch. octosporus und Pombe, *S. apiculatus*, *anomalous*, *exiguus*, *Ludwigii*, sowie verschiedene Mischungen dieser Hefen.

Ueber einen Schleimgährung erzeugenden *Bacillus* aus englischen Bieren (*Bacillus viscosus III*); von Léon Vandam<sup>4)</sup>.

Ueber Pilze, welche Uebergangsformen zwischen Schimmel und *Saccharomyces*hefe bilden und die in der Brauerwürze auftreten; von Alfred Jörgensen<sup>5)</sup>.

E. Beckmann<sup>6)</sup> zieht bei Beurtheilung des Biers die Gefrier- und Siedepunctbestimmungen sowie die Ermittlung des elektrischen Leitungsvermögens heran. Der Alkoholgehalt des Bieres lasse sich durch eine Gefrierpunctbestimmung des Destillates ermitteln. Bei der Untersuchung des Bieres habe die Bestimmung des Leitungsvermögens besonders für die Beurtheilung des Säuregrades für die Aufdeckung von Neutralisationsmitteln hohes Interesse u. s. w.

*Rasche Bestimmung des annähernden Alkoholgehaltes und der Grädigkeit des Schankbieres;* von A. Gawalowski<sup>7)</sup>. Wiederholt ist dem Verfasser aufgefallen, dass die Balling-Grade des nur entkohlensäurten Bieres dem, aus diesem und der Spindelanzeige des entgeisteten Bieres berechneten Alkohol-Gewichtsprocent-Gehalte auffällig nahe kommen. Bei 14 untersuchten Bieren z. B. lag die Fehlergrenze in 8 Fällen innerhalb 0,2, in 2 Fällen innerhalb 0,4, und in 3 Fällen innerhalb 0,5 %, nur bei einem glycerinierten Bockbier betrug der Fehler 1,6 %. — Aus der scheinbaren Balling-Anzeige kann man auch, allerdings nur annähernd, auf die Stammwürzegrädigkeit, resp. Gattung des Bieres schliessen, indem man die Balling-Grade mit 15 multiplicirt und das Product durch 4 dividirt. Die nach dieser Berechnung erhaltenen Gradenangaben schwankten bei 7 Schankbieren innerhalb der Fehlergrenzen von 0—0,6, während bei den Luxusbieren (über 12° Stammwürze) Gradschwankungen von 0,1—5 vorkamen. Diese annähernde Berechnung dürfte daher bei Klassification der Schank-

1) Amerik. Bierbr. Vol. XXIX. 1896, No. 4. 213.

2) Ctrbl. Bakt. Paras. II. Abthg. 1896, II. 569.

3) Wochenschr. Brauer. 1896, 802. 4) Bull. assoc. belg. chimist. 9. Jahrg. 1895, 245; d. W. Br. 1896, 31. 5) Ctrbl. Bakt. Parastkd. II. Abth. 1896, No. 2/3. 41. 6) Forschungsber. 1895, 367.

7) Centrbl. f. Nahr. u. Genussm. Chem. 1896, 145.

biere für Marktpolizei- und Steuerzwecke verwendbar sein, nicht aber bei Luxusbieren.

Ueber die *Anwendung des Ebullioskops und den Einfluss der gelösten festen Körper auf die Alkoholbestimmung*; von F. Freyer<sup>1)</sup>. Verf. stellte sich die Aufgabe, den Einfluss gelöster Körper auf die Alkoholbestimmung zu studiren und eine Correction für diese Einflüsse auszuarbeiten. Es wurde eine Tabelle aufgestellt, welche die Correcturen enthält, da der Alkoholgehalt um so höher gefunden wird, je mehr Extract zugegen ist, und welche die folgenden Werthe enthält:

Extract in 100 cc	Volumprocente Alkohol			
	5 von der Ebullioskopangabe	10	15	20 abzuziehen
5	0	0	0,2	0,2
10	0,1	0,2	0,6	0,6
15	0,2	0,5	0,9	0,9
20	0,3	0,8	1,3	1,3

Das *Conservirungssalz von Alfred Vacano in Wien* besteht nach W. Windisch<sup>2)</sup> aus 76,57 Kieselfluorammonium und 23,43 % Fluorammonium. Es wird nicht vor der Verwendung von Fluorammonium zu Reinigungszwecken gewarnt, wozu es wegen seiner spaltpilzhemmenden Wirkung wohl geeignet sei, sondern vor der Verwendung derartiger, weil fluorammonium-ärmer, minderwerthiger Präparate, wofür noch stets hohe Preise gezahlt werden müssen. Die Behauptung der Händler, dass die Verbindung nicht nachweisbar sei, wäre unter keinen Umständen zutreffend.

Zum *Nachweis sehr geringer Mengen von Fluor im Bier* wendete W. Windisch<sup>3)</sup> die Methode von Nivière und A. Hubert an, welche Brand bereits für die Untersuchung des Bieres verbessert hatte. Um angeblich grössere Mengen Bier verarbeiten zu können, wurde statt der Choralciumfällung die Fällung mit Aetzkalk gewählt, aber im Uebrigen die Arbeitsweise von Brand genau befolgt und wiederholt ausführlich beschrieben. Auf diese Weise gelang es, bei Verarbeitung von 3 Litern Bier noch 0,2 mg Fluor im Liter nachzuweisen, obgleich das Fluor nicht vollständig durch den Kalk ausgefällt wurde.

Nach von J. Brand<sup>4)</sup> neu angestellten Versuchen ist die Fällung durch Choralcium entschieden der Aetzkalkfällung vorzuziehen, und es könnte durch dieselbe aus nur 250 cc Bier mit aller Schärfe noch 0,25 g Fluor im Hectoliter nachgewiesen werden.

Gegen die *Versuche, das Saccharin in die Brauerei einzuführen*, wendet sich Windisch<sup>5)</sup>, indem er das Vorgehen der beim Verkauf von Saccharin interessirten Firmen, die Unschädlichkeit des Saccharin anzupreisen, tadelt und die Ansicht ausspricht, dass ein Zusatz von Saccharin zum Bier Betrug ist und

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 654. 2) Wochenschr. Brauer. XIII. 450. 3) Wochenschr. f. Brauerei XIII. 449. 4) Ztschr. ges. Brauw. N. F. XIX. 896. 5) Wochenschr. Brauer. XIII. 805.

auch eine Anleitung zum Begehen des Betruges strafbar sein müsste.

Von L. Aubry<sup>1)</sup> wird die Offerte eines gewissen Jean Fuchs auf Elba, einer strengen Kritik unterzogen, welcher den Brauern ein haltbares Bier verspricht, aber deutlich zu verstehen giebt, dass gewisse unschädliche und nicht nachweisbare Substanzen dem Biere zugesetzt werden. Es wird an frühere Versuche des erwähnten Erfinders erinnert, welche in das Bereich derjenigen Bestrebungen zu verweisen sind, die der Brauer von sich weisen soll, weil sie mit den ehrlichen Bestrebungen der Verbesserung und Vervollkommnung nichts gemein hätten.

Ueber eine bisher wenig beachtete Ursache des sogenannten „Kellergeschmackes“ des Bieres; von W. Windisch<sup>2)</sup>. Als Ursache der Geschmacksverderbniss stellte Verf. unzweideutig das Verderben der Würze auf der Kühle — Infection durch Bacterium Termo — fest.

*Bier mit Thrangeschmack.* Mittheilung aus dem Vereinslaboratorium in Berlin<sup>3)</sup>. Es wurde ein Pech untersucht, das bei frisch damit gepichteten Fässern dem Biere einen Geschmack nach „Hering“ verlieh. Die Untersuchung ergab das Vorhandensein einer grösseren Menge eines ziemlich zähflüssigen, gelbbraunen Oeles mit intensivem Thrangeschmack.

Ueber die Schaumbildung und Schaumhaltigkeit des Bieres, insbesondere über die Rolle, die die Eiweisskörper hierbei spielen; von W. Windisch<sup>4)</sup>.

Die Klärung der Biere durch Licht; von Otto Reinke<sup>5)</sup>. (Im Widerspruch dazu stehen die Beobachtungen und Experimente von W. Schultze, welcher in dem Lichte einen Feind des Bieres und einen Geschmacksverderber erkannt hat.)

Ueber das Pasteurisiren des Bieres in Fässern; von van Laer<sup>6)</sup>. Nach der Methode von C. W. Kuhn in einem von diesem angegebenen Apparat pasteurisiertes Bier soll, weil es mit keinerlei chemisch veränderlichen Körpern in Berührung komme, frei von Brodgeschmack sein.

In dem alljährlichen Berichte von H. Kämmerer<sup>7)</sup> über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel in Nürnberg finden wir auch die Analysen der Nürnberger Biere des Jahres 1895, und zwar sowohl die Schankbiere als auch die Luxusbiere.

Analysen englischer, Münchener und Wiener Biere hat Dömens<sup>8)</sup> veröffentlicht.

*Analysen böhmischer Biere;* von Kukla<sup>9)</sup>.

Als Nachtrag zu dem Aufsatz: „Analysen und Betrachtungen über Pilsener Biere“<sup>10)</sup> theilt F. Schönfeld<sup>11)</sup> Analysen heller bayerischer Biere mit, bei welchen niedrige Vergärung obwaltet und die mit einem kräftigen angenehmen Hopfenbittergeschmack ausgestattet sind und auch grosse Haltbarkeit und feurigen Glanz besitzen.

Ueber die Zusammensetzung der amerikanischen Biere berichteten R. Wahl und Max Henius<sup>12)</sup>.

*Japanisches Bier* („Yebisu, Japan Beer Brewery Co., Maguromura Tokyo Japan“) zeigte nach Saare<sup>13)</sup> folgende Zusammensetzung: Alkohol 4,56, Extract 5,23, Maltose 1,29, Dextrin 2,41, Gesammtsäure (als Milchsäure ber.) 0,161, Protein 0,491, Asche 0,222, Phosphorsäure 0,051, Glycerin 0,120,

1) Ztschr. ges. Brauw. N. F. XIX. 131. 2) Wochenschr. Brauerei. 1896, 1177. 3) Wschr. Brauer. XIII, 946. 4) ebenda XIII. 1253. 5) Wochenschr. Brauer. XIII. 400. 6) Petit Journ. de Brasseur IV. 237. 7) Allg. Brau.- u. Hopf. Ztg. XXXVI. 1669. 8) Wochenschr. Brauer. XIII. 1848. 9) Ber. der Versuchs-Anstalt f. Brauind. in Böhmen. Heft VII. 10) s. Bericht 1895. 11) Wochenschr. Brauer. XII. 1230. 12) Americ. Brewers Review X. 152. 13) Wochenschr. Brauer. XIII. 1036.

Berechnete Stammwürze 13,98 ‰. Vergährungsgrad 62,6°. Das Bier war pasteurisirt.

Das *Kraftbier* von L. Rost & Co. in Hamburg, ein *Peptonbier*, hat nach Ulex <sup>1)</sup> folgende Zusammensetzung: Alkohol 4, Extract 9,66, freie Säuren 0,28, Gesamtstickstoff 0,57, aufgeschlossene Eiweissstoffe 3,22, Mineralbestandtheile 0,383, Phosphorsäure 0,09, Stammwürze 14,44 ‰; wirklicher Vergährungsgrad 55,4.

*Wasmuth's „Malextract“* zur Erzeugung eines bierähnlichen Getränkes ist aus Maltose, Dextrin, Rohrzucker, Kandissirup, Süssholz und ähnlichen Substanzen zusammengesetzt <sup>2)</sup>.

„*Weizenbiereextract*“ von Moritz Schüller in Oederan ist nach R. Hefelmann <sup>3)</sup> eine mit 4,8 ‰ Saccharin gesüsste, aus Traubenzucker bereitete Biercouleur.

*Ilovit* zum Reinigen der Leitungen der Bierdruck-Apparate besteht nach Wesenberg <sup>4)</sup> aus unreinem Aetznatron (Seifenstein).

### Wein.

*Beitrag zum Studium des Einflusses, welchen die Acidität der Moste auf die alkoholische Gährung ausübt*; von Antonio Fonseca <sup>5)</sup>.

*Einfluss der schwefligen Säure auf Traubenmost.* R. Wischin <sup>6)</sup> sagt hierüber: Die entfärbende Kraft der schwefligen Säure auf Traubenmost ist nicht von der Menge der Säure abhängig, sondern davon, in welcher Form der Most der Säure dargeboten wird. In je feinerer Vertheilung der Most mit der Säure in Berührung kommt, desto schneller und mit desto weniger Säure tritt die Entfärbung des Mostes ein. Beim Einleiten des Gases in die Flüssigkeit tritt eine vollständige Entfärbung nicht ein. Versuche über die Wirkung der schwefligen Säure auf Hefen zeigten, dass *Saccharomyces ellipsoideus* auch in stark schwefligsäurehaltigem Moste lebensfähig blieb.

Den *Einfluss zu häufig geschwefelter Fässer auf den Wein* hatte W. Fresenius <sup>7)</sup> festzustellen Gelegenheit. Zwei Proben eines Rheingau-Weissweins aus verschiedenen Fässern von ganz eigenthümlich scharf saurem Geschmack enthielten in 100 cc 0,132—0,12 Schwefelsäure, entsprechend 0,288—0,261 g schwefelsaurem Kali. Die Fässer waren einige Jahre nicht gebraucht und während dieser Zeit alle 4 Wochen einmal geschwefelt worden. Vor der Benutzung waren sie regelrecht ausgebrüht worden und hatten dann noch einige Zeit mit Wasser gefüllt gelegen.

Ueber ein *Welches Ferment, welches sich im Wein findet*; von Giulio Tolomei <sup>8)</sup>. Das Enzym, welches Bertrand in verschiedenen Theilen vieler Pflanzen gefunden und Laccase genannt hat, soll nach einer Hypothese von Martinand die Ursache der Oxydation des Farbstoffes des Weines und der Bildung des besonderen Geschmacks des Weines sein. Verf. glaubt, dass durch die Nachwirkung dieses löslichen Fermentes das Altwerden der Weine bewirkt wird.

Von B. Tollens <sup>9)</sup> wurden in verschiedenen Weinen *Pentosen* nachge-

1) Pharm. Centralh. 1896, 261.

2) Bayer. Brauerjourn. VI.

410.

3) Pharm. Centralh. 1896, 362.

4) Apoth. Ztg. 1896, 44.

5) Staz. sperim. agrar. ital. 1896, 588.

6) Zeitschr. f. Nahrm.

Unters. u. Hyg. 1895, 245.

7) Forschungsber. 1896, 370.

8) Atti R. Accad. dei Lincei 5. 52; Chem. Centralbl. 1896, I. 777.

9) Berl. Ber. 1896, XXIX. 1202.

wiesen; da die Pectinstoffe der Beerenfrüchte Pentosen enthalten, ist dieser Befund sehr erklärlich.

*Kupfer im Wein.* H. Karsten<sup>1)</sup> machte auf einer Reise in der Centralschweiz die Beobachtung, dass eine gleiche Weinsorte, die in verschiedenen Gasthäusern verabreicht wurde, die Ursache brechruhrähnlicher Anfälle war. Er wies qualitativ Kupfer nach. Dasselbe ist durch Besprengung der Reben und unreifen Trauben mit Kupfersulfatlösung zur Verhütung von Pilzkrankheiten an die Trauben und durch diese in den Wein gelangt.

Als billigstes Mittel zur *Entkupferung des Weins* empfiehlt Crouzel<sup>2)</sup> die Verwendung von blankem Eisen, und zwar entkupfert man am besten der Gährung wegen den Most. Nach drei Tagen ist sämtliches Kupfer metallisch niedergeschlagen, während das sich lösende Eisen eine gewisse Menge Tannin gefällt hat. Es empfiehlt sich, das letztere wieder zu ersetzen. Crouzel fand, dass weisse Weine viel mehr der Gefahr, viel Kupfer zu enthalten, ausgesetzt seien, wie rothe, was wohl nur an dem Tanningehalt der letzteren liegt. Zum Schluss verweist er auf die Verwendung einer Brühe von gerbsaurem Kupfer, wie er sie gemeinsam mit Joné empfohlen hat.

Ueber die *Anwendung der Kohlensäure in der Kellerwirthschaft*: von P. Kulisch<sup>3)</sup>. In einer Reihe von Artikeln tritt Verf. sehr warm für das Einleiten von Kohlensäure in Fassweine ein, welche dadurch werthvolle Eigenschaften erhalten, die sie vorher nicht hatten. Sie sollen jugendlicher, frischer werden. Wir verweisen auf die betr. Artikel.

*Chemische Zusammensetzung von Trauben der hauptsächlichsten Reben Frankreiche*; von A. Girard und L. Lindet<sup>4)</sup>.

*Ameisensäure in Trauben und Weinen algerischer und mittel-französischer Abstammung*, desgleichen in *Rosinenmost* wurde von Koudabachian<sup>5)</sup> aufgefunden.

*Gesetzliche Bestimmungen über Wein in Rumänien*<sup>6)</sup>. In dem Capitel Wein treffen wir Bestimmungen, welche sich fast vollständig mit denen decken, welche im deutschen Reiche Geltung haben.

Die *Commission zur Bearbeitung einer Weinstatistik* veröffentlichte in einer Tabelle reiches Material der Moste von 1894<sup>7)</sup>.

*Ergebnisse der Weinuntersuchungen für 1894*; von J. Moritz<sup>8)</sup>. In den „*Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte*“ veröffentlicht der Verf. nachstehende interessante Studie, welche sich auf die von der deutschen Commission gelieferten Mostanalysen stützt. Während im Jahre 1892 von den untersuchten Weinen aus dem Main- und Rheingau 27, aus dem Nahethal 37,5, aus dem mittel- und ostdeutschen Weinbaugebiete 75 und aus dem badischen Seebezirke 14 % einen Gehalt an Mineralbestandtheilen von weniger als 0,14 g in 100 cc Wein aufwiesen, zeigte kein einziger der aus den genannten Gebieten zur Untersuchung gelangten Weine des Jahrganges 1894 einen unter der erwähnten Zahl liegenden Gehalt an Mineralstoffen. Bei den Weinen aus dem Flussgebiete der Mosel, aus dem Rheinthale unterhalb des Rheingaaues und aus

1) Zeitschr. d. allgem. Oesterr. Apoth.-Ver. 1896, No. 2.

2) Bullet. des travaux de lo Soc. de Bordeaux durch Pharm. Centralh. 1896, 603.

3) Weinlaube 1896, 218.

4) Bull. Ministère del 'Agriculture; d. Weinl. 1896, 90.

5) Biederm. Centralbl. f. agr. Chem.; d. Weinl. 1896, 90.

6) Zeitschr. f. Nahr. Hyg. und Waarenk. 1896, No. 6.

7) Ztschr. anal. Chem. 1895, 720.

8) Weinb. u. Weinb. 1886, XIV. 400.

dem bayerischen Weinbaugebiete von Unterfranken ist die Zahl der Weine mit einem Gehalte an Mineralbestandtheilen unter 0,14 g in 100 cc Wein von 60 bzw. 14 % im Jahre 1892 auf 8,3 bzw. 25 und 1,4 % im Jahre 1894 gesunken. Es gewinnt die Ansicht immer mehr an Wahrscheinlichkeit, dass der überraschend niedere Aschengehalt vieler Weine des Jahrganges 1892 der grossen Trockenheit dieses Jahres zuzuschreiben ist. Hieraus folgt, dass man auch in Zukunft in aussergewöhnlich trockenen Jahren auf ungewöhnlich aschenarme Weine wird gefasst sein müssen. Wenn man von den Weinen des Rheinthales unterhalb des Rheingaaues, von welchen nur wenige Analysen vorliegen, absieht, so sind es auch im Jahre 1894 die Moselweine, welche sich durch niederen Gehalt an Mineralbestandtheilen auszeichnen. Den geringsten Gehalt an denselben, 0,116 g in 100 cc Wein, zeigt ein Wein aus dem Flussgebiete der Mosel. — Der Extractgehalt der untersuchten Weine des Jahrganges 1894 sinkt nur in einem Falle unter die Grenze von 1,5 g in 100 cc Wein, nämlich bei einem badischen Weine aus dem Bezirke Mosbach mit 1,36 g. Dagegen kamen auch 1894, allerdings wieder in geringer Menge, Weine vor, bei welchen der Extractrest nach Abzug der nichtflüchtigen bzw. der freien Säuren unter 1,1 g (1,0 g) in 100 cc Wein liegt. Den niedersten Extractrest nach Abzug der nichtflüchtigen bzw. der freien Säuren zeigen diesmal Weine aus dem Flussgebiete der Mosel mit 0,83 g, bzw. 0,77 g in 100 cc Wein. — Den geringsten Gehalt an freier Gesamtsäure zeigt ein Wein von der hessischen Bergstrasse mit 0,36 g in 100 cc. — Den niedersten Gehalt an Phosphorsäure, mit 0,0087 g in 100 cc, zeigt ein Wein aus Rheinhessen. Ein badischer Tauberwein hat 0,012 g, je ein Wein aus der Pfalz und Elsass-Lothringen weisen 0,013 g Phosphorsäure in 100 cc Wein auf. — Das Verhältniss von Glycerin zu Alkohol sinkt in einigen Fällen, und zwar bei Weinen aus dem Flussgebiete der Mosel, dem Rheinthale unterhalb des Rheingaaues, dem Weinbaugebiete der Pfalz, der hessischen Bergstrasse und von Elsass-Lothringen, auf unter 7:100. Den niedersten Werth zeigt ein Wein aus der Pfalz mit 5,3 Theilen Glycerin auf 100 Theile Alkohol.

*Analysen von 1895er Rheingauer Mosten; von P. Kulisch<sup>1)</sup>.* Der 95er Most ist durch den allgemein niederen Säuregehalt ausgezeichnet. In der weit überwiegenden Mehrheit der Moste liegt derselbe zwischen 4 und 6,5 ‰, in einigen Fällen geht er sogar noch unter 4 ‰ herab. Säuregehalte von 7 ‰ sind selten; 8—9 ‰ sind selbst bei Rieslingmosten in ganz geringen, kalten Lagen untergeordneter Weinbaugenden als Maximum zu betrachten. Dieser niedere Säuregehalt wird den diesjährigen (1895er) Weinen ihren Charakter aufprägen. In anderen Gegenden wurden wohl schon in anderen Jahrgängen auch so niedere Säuregehalte gefunden; für den Rheingau steht die Erscheinung jedoch einzig

1) Weinb. 1895, 451.

da. Merkwürdigerweise scheinen aber dem 1895er die sogenannten Spitzen gänzlich zu fehlen, d. h. jene hervorragend süssen Ausleseweine, wie sie das Jahr 1893 in unübertroffener Qualität geliefert hat.

*Analysen von 1896er Rheingauer Mosten;* von P. Kulisch<sup>1)</sup>. Aus einer grossen Anzahl von Mosten besserer Lagen erhielt Kulisch Zahlen, welche ihn zu nachstehenden Aeusserungen bewegen. Den Jahrgang 1896 sehr gering zu schätzen, ist man in erster Linie deshalb genöthigt, weil die Mostgewichte und dementsprechend die Zuckergehalte allgemein sehr niedrige waren. Mostgewichte über 80° sind, wenn man von den allerbesten Lagen absieht, sehr selten gewesen. Die grosse Mehrzahl der Moste wies Gewichte von 60—70° auf. Moste aus besseren Mittellagen bewegten sich zwischen 70—80°. Gewichte über 90° wurden nur bei besonders sorgfältiger Auslese in den besten Lagen erzielt. In sehr geringen Lagen blieben die Gewichte sehr häufig noch erheblich unter 60°. Gewichte bis 50° herunter waren keineswegs eine Seltenheit, ja ausnahmsweise sind, selbst bei Rieslingmosten, Gewichte unter 50° beobachtet worden. Bei der grossen Zahl der Durchschnittsmoste lag der Säuregehalt zwischen 10 und 13‰, ging aber auch bis 16‰. Bei weichen Traubensorten und in besonders warmen Lagen ging er bis 9‰ herab.

Die *Weine des Cantons St. Gallen vom Jahrgang 1895;* von G. Am-bühl<sup>2)</sup>. Der Verf. hat eine grosse Zahl (gegen 100) Weine des Cantons St. Gallen untersucht auf specifisches Gewicht, Gehalt an Alkohol, Extract, Mineralstoffen, Weinstein, Gesamtsäure, und die erhaltenen Zahlen in einer beigelegten Tabelle zusammengestellt, auch allgemeine Schlüsse über die 1895er Weine des Cantons St. Gallen aufgestellt.

Eine „*authentische*“ *Weinprobe aus Spanien*, am Ursprungsorte amtlich versiegelt und mit der amtlichen Beglaubigung der Echtheit versehen, erwies sich bei einer von F. Schaffer<sup>3)</sup> angestellten Untersuchung doch von sehr zweifelhafter Beschaffenheit.

Ueber den *Essigsäuregehalt italienischer, griechischer und spanischer Rothweine;* von Hugo Eckenroth<sup>4)</sup>. Die Menge von Essigsäure, welche einen Wein stichig macht, scheint nicht an ganz bestimmte Grenzen gebunden zu sein. Die Maximalgrenzen für diese Säure werden von den Autoren sehr verschieden angenommen. Während man gewöhnlich angenommen hat, dass ein Wein mit 0,2 g Essigsäure in 100 cc bereits stichig ist, giebt Nessler nur 0,16 als höchste Grenze an, und Windisch lässt sogar 0,2 g und mehr in 100 cc zu unter lediglicher Verweisung auf die Geschmacksprobe. Verfasser hatte Gelegenheit, eine grosse Anzahl italienischer, griechischer und spanischer Rothweine von tadelloser Qualität zu untersuchen. Unter 24 Proben befanden sich nur 3, die weniger als 0,2 g Essigsäure in 100 cc enthielten, während alle übrigen diese Zahl bedeutend überschritten — bis

1) Weinb. u. Weinh. 1896, 432.

2) Chem. Ztg 1896, Rep. 299.

3) Schweiz. Wochenschr. f. Chemie und Pharm. 1896, 45.

4) Chem. Rundschau 1896, S. 103.



0,270. Wie später festgestellt werden konnte, ist es eine Eigenthümlichkeit vieler vollkommen gesunder italienischer, griechischer und spanischer Rothweine, dass sie einen erheblich grösseren Gehalt an flüchtiger Säure enthalten, als seither angenommen wurde. Dieser Gehalt kann bis zu 0,3 g in 100 cc betragen, ohne dass man berechtigt wäre, einen solchen Wein für stichig zu erklären.

*Amtliche Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines*<sup>1)</sup>. Auf Grund des § 12 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen wie weinähnlichen Getränken, vom 20. April 1892 (Reichsgesetzblatt S. 597) hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 11. Juni 1896 eine „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“ festgestellt, welche nicht nur die ausführenden Bestimmungen anführt, sondern auch genau die Methode vorschreibt, wie dieselben vorgenommen werden sollen. Dieselben sind bei Ausführung von Weinanalysen einzig und allein einzuhalten. — Eine Anleitung zur Beurtheilung ist der „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“ nicht beigegeben, so dass demnach die von der 1884 im Kaiserlichen Gesundheitsamt zusammengetretenen „Commission zur Berathung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines“ aufgestellten „Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Weine“ noch maassgebend sind. Die „Anweisung“ hat nicht nur für den Nahrungsmittel-Chemiker Bedeutung, sondern auch für den Apotheker, da nach dem Nachtrag zum Arzneibuch die zum Weingesetz ergehenden Ausführungsvorschriften auch für die Medicinalweine maassgebend sind. Von einem Abdruck der „Anweisung“ kann abgesehen werden, umso mehr als dieselbe im Buchhandel bei Julius Springer in Berlin erschienen und u. a. auch in der Apoth. Ztg. im Wortlaut veröffentlicht worden ist.

Eine den gesetzlichen Anforderungen entsprechende Weinanalyse hat sich nunmehr zu erstrecken auf specifisches Gewicht, Alkohol, Extract, Mineralbestandtheile, Schwefelsäure (bei Rothweinen), freie Säuren (Gesammtsäure), flüchtige Säuren, nicht flüchtige Säuren, Glycerin, Zucker, Polarisation, unreinen Stärkezucker (qualitativ) und fremde Farbstoffe. Unter besonderen Umständen ist die Prüfung noch auszudehnen auf Gesamtweinsäure, Schwefelsäure bei Weissweinen, schweflige Säure, Saccharin, Salicylsäure (qualitativ), Gummi und Dextrin (qualitativ), Gerbstoff, Chlor, Phosphorsäure, Salpetersäure (qualitativ), Baryum, Strontium und Kupfer.

Das specifische Gewicht ist mittels des Pyknometers bei 15° zu bestimmen. Der Alkohol wird durch Destillation, Auffüllen des Destillates mit Wasser und Ermittlung des specifischen Gewichtes bestimmt. Den Extractgehalt ermittelt man durch Eindampfen und Trocknen des Rückstandes. Mineralbestandtheile: Das Extract wird verkohlt, mit Wasser extrahirt, abfiltrirt, erst die Kohle mit dem Filter geglüht, dann das Filtrat zugesetzt, eingedampft und unter Zusatz von Ammoniumcarbonat nochmals schwach

1) Centralblatt für das deutsche Reich 1896, 27. Sonderabdruck; Abdruck auch in Apoth. Ztg. 1896, 525, 535, 544, 553.

geglüht. Die Schwefelsäure bestimmt man gewichtsanalytisch mittels Chlorbaryum, die freie Salzsäure massanalytisch mittels schwacher Laugen. Die flüchtigen Säuren werden durch Destillation des Weines mit strömendem Wasserdampf und Titration des Destillates ermittelt. Die nicht flüchtigen Säuren werden einfach aus der Differenz zwischen Gesamtsäure und flüchtiger Säure berechnet. Die Bestimmung des Glycerins geschieht durch Eindampfen des Weines mit Kalkmilch und Quarzsand, Extraction mit Alkohol, nochmaliges Eindampfen, Extraction des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Aether, Abdampfen des letzteren auf dem Wasserbade und Trocknen des letzten Rückstandes bis zum constanten Gewicht. Der Zucker wird gewichtsanalytisch mittels Fehling'scher Lösung nachgewiesen. Zur Polarisation sind nur Apparate zulässig, an denen noch  $\frac{1}{10}$ -Grade abgelesen werden können. Unreiner Stärkezucker kann nach Bestimmung des Zuckers durch die Differenz der Drehung beim Polarisiren festgestellt werden. Bezüglich der etwa nachzuweisenden fremden Farbstoffe ist stets auf Theerfarbstoffe und auf das Verhalten zu Bleiessig zu prüfen.

Zu der amtlichen Anweisung hat Karl Windisch einen Commentar geschrieben (Verlag von Julius Springer in Berlin). Ausserdem veröffentlichte Windisch<sup>1)</sup> seine Erfahrungen über die *Bestimmung des Extractes von Most und Süssweinen, Fruchtsäften, Likören, Würze und Bier*. Die Bestimmung des Extractes zuckerhaltiger Flüssigkeiten durch Eindampfen derselben und Trocknen des Rückstandes ist, wie Verfasser in sehr ausführlicher Weise dargelegt hat, mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, pflegt man auch in der Praxis sich der sogen. indirecten Extractbestimmung zu bedienen, welche darin besteht, dass man die Dichte der wässerigen Lösung der Extractivstoffe bei einer bestimmten Temperatur ermittelt und den dieser Dichte entsprechenden Extractgehalt aus einer besonderen Extracttafel entnimmt. Die Aufstellung solcher Extracttafeln ist jedoch in Folge der zahlreichen in Frage kommenden Schwankungen eine sehr schwierige Aufgabe und es ist das Verdienst Windisch's, in der erwähnten Arbeit die Methoden der Aufstellung solcher Tafeln für die eben genannten Flüssigkeiten kritisch beleuchtet und eine neue Extracttafel für alle die genannten Nahrungsmittel in Vorschlag gebracht zu haben. Seiner Ansicht nach entspricht den an eine Extracttafel für zuckerhaltige Flüssigkeiten zu stellenden Anforderungen in durchaus befriedigender Weise eine genaue und richtige Rohrzuckertafel. Der von der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission festgesetzten giebt Windisch vor anderen den Vorzug; diese Tafel wird in Zukunft die amtliche Zuckertafel des Deutschen Reiches sein, nach welcher die Saccharimeter geaicht werden. Es werden nun die bisher üblichen Tafeln für die Bestimmung des Extractes in Most, Süssweinen, Likören, Fruchtsäften, Honig, Bierwürzen und Bier mit der neuen Tafel verglichen, worauf Windisch zu dem Schlusse kommt, dass die neue Extracttafel für alle genannten Flüssigkeiten sehr brauchbar ist. Derselbe hat die neue amtliche Tafel der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission in eine solche Form gebracht, dass man den zu jeder gefundenen

---

1) Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt 1896, 77.

Dichte einer wässerigen Extractlösung gehörigen Extractgehalt sowohl nach Gewichtsprocenten, als auch nach Grammen in 100 cc ohne Weiteres entnehmen kann. Die Tafel von Windisch ist bei J. Springer in Berlin erschienen.

*Deutsche Weinstatistik*<sup>1)</sup>. Die Versammlung der Commission für Bearbeitung einer deutschen Weinstatistik giebt der Ansicht Ausdruck, dass sie von ihrem wissenschaftlichen Standpunkte aus eine Veränderung des § 3 des Weingesetzes auch bei der heutigen Sachlage nicht für erforderlich hält, dass sie aber zur Geltendmachung des § 4 eine technische Verschärfung der Declarationspflicht durch Ausdehnung derselben auf die Betriebe, worin die Weine des § 4 hergestellt werden, und auf die zur Herstellung dienenden Rohmaterialien für geboten erachtet.

Ferner: Die Bundesrathsbeschlüsse zum Weingesetze knüpfen die Feststellung der Grenzzahlen an die Voraussetzung, dass Wein vorliegt. Es bleibt zu wünschen, dass die mit der Prüfung der Weine beauftragten Chemiker sich nach Möglichkeit immer die Ueberzeugung verschaffen, dass Wein vorliegt. Erstreckt sich die Untersuchung nur auf die drei Zahlen (Alkohol, Extract, Asche; R.), so sind diese anzugeben ohne Beifügung eines weiteren Urtheiles.

Weiteres: Der bis jetzt im Handel vorkommende Dextrosezucker ist nicht von der Reinheit, dass derselbe als technisch reiner Stärkezucker im Sinne des Weingesetzes betrachtet werden darf. (Siehe Referat: „Ueber technisch reinen Stärkezucker etc.“ von W. Fresenius.)

Die *Extractbestimmung im Weine* soll nach W. Möslinger<sup>2)</sup> in nachstehender Weise ausgeführt werden:

50 cc Wein von 15° werden in einer Platinschale von 85 mm oberem Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 cc Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft kochendem Wasserbade, das mit Ring oder mit Ausschnitten von 60 mm lichtigem Durchmesser versehen ist, an zugfreiem Orte bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft. Diese Operation nimmt ungefähr 40 Minuten in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man unausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung und sorgt, sobald der Wein schwieriger fließt, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, dass alle Theile des Schaleninhaltes durch den noch herumfließenden Antheil immer auf's Neue benetzt werden, bis zum Eintritte des Endpunctes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Flüssigkeit sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Zuwarten zu einem langsam fließenden Tropfen vereinigen lässt. Alsdann wird die Schale aussen abgetrocknet und in die Zelle eines (von Möslinger besonders construirten und von C. Desaga in Heidelberg zu beziehenden) Trockenschrankes, dessen Wasser sich bereits im Sieden befindet, gesetzt. Nach 2½ stündigem Erhitzen, während dessen der Wasserstand unverändert bleiben muss und die Zelle nicht geöffnet werden darf, wird die Schale so rasch als möglich, mit Deckel, Glas- oder Glimmerplatte bedeckt, herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsiccator sofort gewogen.

1) Weinl. 1896, 520.

Zu Folge einer ministeriellen Bekanntmachung sind bei Weinuntersuchungen, welche im Auftrage von Behörden ausgeführt werden, vom 1. April 1897 ab in Preussen nur *gewichte Messgefässe* (Pipetten, Burettten, Messkolben, Cylinder) zu verwenden.

Für die *Extractbestimmung im Weine* empfiehlt M. de la Sourie<sup>1)</sup>, falls ein Vacuum-Exsiccator und Luftpumpe fehlt, 5 cc Wein in einer cylindrischen Glasschale von 5 cm Durchmesser und 2 cm Höhe zunächst drei Tage in einem mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator, sodann zwei weitere Tage über Phosphor-pentoxyd zu trocknen. Die so erhaltenen Zahlen sollen mit den durch Trocknen im luftverdünnten Raum erhaltenen Extracten noch befriedigend übereinstimmen.

Zur *Bestimmung des Alkohols und Extractes im Weine* empfiehlt E. Rieger<sup>2)</sup> das Refractometer von Pulfrich.

Man befreit ein gewisses Volum Wein durch Eindampfen vom Alkohol und füllt den Rückstand mit Wasser auf das ursprüngliche Volum auf; sodann wird bestimmt der Brechungsexponent des Weines, der Extractlösung, sowie derjenige des destillirten Wassers bei derselben Temperatur. Durch Subtraction des Brechungsexponenten der Extractlösung von dem des Weines erhält man die dem Alkohol zugehörige Zahl. Subtrahirt man den Brechungsexponenten des destillirten Wassers von dem der Extractlösung, so erhält man den Brechungsexponenten des Extracts. Nach den Untersuchungen des Verfassers bewirkt 1 g Extract in 100 cc Wein eine Erhöhung des Brechungsexponenten der Extractlösung um 0,00145 gegen diejenige des Wassers. Die Erhöhung des Brechungsexponenten des Weines gegen diejenige der Extractlösung durch 1 g Alkohol in 100 cc Wein beträgt 0,0068. Der Quotient aus den für Extract bzw. Alkohol gefundenen Zahlen und den betreffenden Factoren ergiebt direct die Gramme Alkohol bzw. Extract in 100 cc Wein.

Im Weingesetze ist bekanntlich die Verwendung der genannten Zuckerart zur Weinbereitung gestattet. Ueber die Frage, *welche Anforderungen an einen technisch reinen Stärkezucker gestellt werden müssen*, äusserte sich W. Fresenius<sup>3)</sup>. Ein solcher Zucker darf den Extractgehalt des Weines nicht merklich erhöhen und die Polarisationssebene nach völliger Vergärung des Weines nicht weiter rechts ablenken, als man es bei Naturweinen beobachtet. Der jetzt im Handel vorkommende „Dextrosezucker“, welcher nebenbei 14 Wasser, 0,3 Mineralstoffe und ungefähr 1 % eines Gemenges aus Dextrin, Maltose und Isomaltose enthält, dürfte den gestellten Ansprüchen genügen. Bei Weinuntersuchungen bleibt nunmehr nachzuweisen, dass im gegebenen Falle die unvergärbaren Stoffe in der That in solchen Mengen vorhanden sind, dass durch diese allein eine stärkere Rechtsdrehung als 0,3 direct, resp. eine stärkere Rechtsdrehung als 0,5 nach der Alkohol-

1) Anal. Chim. anal. 1896, I, 7.

2) Ztschr. anal. Chem. 1896, 27.

3) Ebenda 50.

ausscheidung bewirkt wird. Ohne diese Beschränkung würde man Gefahr laufen, einen erlaubtermaassen mit technisch reinem Stärkezucker hergestellten, nur noch nicht ganz vergohrenen Wein als mit unreinem Stärkezucker bereiteten zu beanstanden. Der Nachweis, dass eine etwa beobachtete,  $0,3^\circ$  übersteigende Rechtsdrehung nicht von unvergohrener Dextrose herrührt, kann sicher nur geführt werden durch einen mit Bierhefe angestellten Vergährungsversuch mit dem entgeisteten Wein. Zeigt ein Wein auch nach der Gährung mehr als  $0,3$  directe Drehung, so ist er der Alkoholausscheidung zu unterwerfen und, falls er dann mehr als  $0,5^\circ$  dreht, zu beanstanden.

Ueber die *Zulässigkeit eines Zusatzes von Glycerin zu Wein, Likören u. dergl.* hat sich der Oberste österreichische Sanitätsrath durch Einholung sachverständiger Gutachten dahin schlüssig gemacht, dass ein Zusatz von Glycerin zu geistigen Getränken im Allgemeinen und zum Weine im Besonderen immer eine Irreführung, einen Betrug der Consumenten bedeutet. Vom gesundheitlichen Standpuncte aber muss solches betrügerische Vorgehen noch deshalb ganz besonders scharf verurtheilt werden, weil zu derlei Fälschungen in der Regel billige Glycerinsorten dienen, die mit Ameisensäure, anderen freien Fettsäuren und Oxalsäure verunreinigt sind, und daher als gesundheitsschädlich bezeichnet werden müssen <sup>1)</sup>.

Ueber die *Abhängigkeit der Glycerinbildung von den Gährungsbedingungen und über den Glyceringehalt der Weine* berichtete Kulisch <sup>2)</sup> nach eingehenden Untersuchungen. Bisher nahm man an, dass die bei der Gährung im Weine entstehende Menge Glycerin in einem ganz bestimmten Verhältnisse zum gebildeten Alkohol stehe. Kulisch hat jetzt gezeigt, dass diese Ansicht falsch ist und dass vielmehr die Menge des Glycerins im Weine von der Lebensthätigkeit der Hefe abhängt; je kräftiger die Hefe ist, um so mehr Glycerin wird der Wein enthalten.

Ueber die *Bestimmung des Glycerins in Wein und Bier mittels des Refractionsindex*; von L. Sostegni <sup>3)</sup>. Verf. löst das auf die gewöhnliche Methode erhaltene Glycerin in Wasser und füllt zu einem bestimmten Volum auf. Hierauf wird der Refractionsindex der Glycerinlösung sowohl, als auch von reinem Wasser bestimmt, die Differenz beider Indices bis zur sechsten Decimale berechnet und durch den Coefficienten  $0,00125$  dividirt. Die erhaltene Zahl entspricht dem Procentgehalt der Lösung von Glycerin.

Ueber den *Nachweis der Salpetersäure als Zeichen des Wasserzusatzen in Weinen* berichtet F. Leone <sup>4)</sup>. Durch die Gährungsvorgänge wird auch jede Spur etwa vorhandener Salpetersäure

1) durch Pharm. Ztg. 1896, 565. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 418.  
3) Staz. sper. agr. ital. 1896, 318. 4) Gazz. chim. Ital. XXV, 483.

beseitigt; findet sich daher im Wein Salpetersäure vor, so ist der Verdacht gerechtfertigt, dass der Wein nach dem Ausreifen einen Wasserzusatz erfahren hat. Leone prüft den Wein auf Salpetersäure in der Weise, dass er den nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstand mit Zinkspähnen so langsam destillirt, dass in  $\frac{1}{2}$  Stunde nur etwa 10 cc Destillat entstehen; in diesem Destillat prüft man mit der Griess'schen Reaction auf salpetrige Säure. — Die Resolution der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie vom Jahre 1888 lautet bekanntlich:

„Der Nachweis der Salpetersäure giebt einen werthvollen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob eine Verlängerung eines Weines stattgefunden hat, doch kann der Beweis für eine solche Verlängerung nicht ausschliesslich auf den Nachweis der Salpetersäure basirt werden, es müssen vielmehr noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Verlängerung des Weines bestimmt behaupten zu können.“

Zur *colorimetrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen in Wein, Bier, Milch u. s. w. mit Hilfe von Rhodankalium* gab Arthur Borntraeger<sup>1)</sup> eine Methode an.

Ueber den *Nachweis und die Bestimmung des Fluors im Wein und in den Mineralwässern*; von Quirino Sestini<sup>2)</sup>. Dieses Verfahren, auch von allgemeiner Anwendbarkeit, eine Combination der Methode von Nivière und Hubert mit der von Carnot, ist wegen des, wie es scheint, zweckmässigen Apparates erwähnenswerth.

Zum *Nachweis von Theerfarbstoffen in Rothwein* empfiehlt Debrun<sup>3)</sup> ein Gemisch von 2 Theilen essigsäurem Quecksilber und 1 Theil Zinkoxyd. 0,1 g dieses Gemisches wird mit 10 cc Wein eine Minute lang gekocht; bei ungefärbtem Wein wird die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages farblos sein, bei mit Theerfarbstoffen versetztem Wein jedoch rosa erscheinen. Dieses Verfahren soll alle Theerfarbstoffe, mit Ausnahme der braunen, zu ermitteln gestatten.

Matthieu und Morfaux<sup>4)</sup> benutzen folgendes Verfahren. Ein Streifchen seidener Stoff wird durch Eintauchen in 10 %iger Salpetersäure gebeizt, dann 5 Minuten lang in den Wein getaucht und hierauf nach Abdrücken des überschüssigen Weines in Wasser gebracht, dem einige Tropfen einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Bleiacetat zugesetzt worden sind. Bei ungefärbtem Wein nimmt der Seidenstreifen eine grüne Färbung an, bei mit Theerfarbstoff gefärbtem Wein bleibt die Färbung unverändert.

Ein einfaches *Prüfungsverfahren auf in Weinen enthaltene fremde, insbesondere Anilinfarbstoffe* von A. Belar<sup>4)</sup> beruht auf der Löslichkeit der künstlichen hier in Frage kommenden Farbstoffe in Nitrobenzol, in welchem dagegen der blaue oder rothe

1) Chem. Ztg. 1896, S. 398; Apoth. Ztg. 1896.

2) L'Orosi 19, 253.

3) durch Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 760.

4) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 322.

Pflanzenfarbstoff, das Anthokyan, sowie der sich ähnlich verhaltende Rothweinfarbstoff absolut nicht gelöst werden. Der Chlorophyllfarbstoff ist in Nitrobenzol löslich.

Zur Prüfung des Weines wird in einem Probirglase zu etwa 5 cc Rothwein die ungefähr gleiche Menge reines Nitrobenzol zugesetzt. Man schüttelt zuerst leicht, wobei sich, falls Fuchsin zugegen ist, das Nitrobenzol sofort roth färbt. Tritt hierbei keine Färbung ein, so schüttelt man heftiger und beseitigt die entstandene Emulsion durch leichtes Erwärmen. Das Nitrobenzol setzt sich dann völlig klar ab und man kann die geringste Färbung desselben entdecken. Verfasser fand, dass Methylenblau mit grüner Farbe (der gelben Farbe des Nitrobenzols zufolge), Rosanilin, Purpurin, Safranin ohne Aenderung aufgenommen werden. Eosin geht mit weinrother Farbe in Nitrobenzol in Lösung und zeigt in demselben keine Fluorescenz, in der wässerigen Lösung bleibt hierbei wie auch bei Rosolsäure ein gelblicher Farbstoff zurück. Das Indigocarmin (indigodisulfosaures Natrium) verhält sich ganz wie der blaue Pflanzenfarbstoff, Anthokyan, es ist in Nitrobenzol völlig unlöslich. Die Versuche werden vom Verfasser fortgesetzt.

*Ang-Khak*, einen chinesischen Pilzfarbstoff (s. Jahresber. 1895), haben Geerligs und Boorsma<sup>1)</sup> gleichzeitig untersucht und die Möglichkeit seines betrügerischen Zusatzes zum Wein ins Auge gefasst. Ein derartiger Betrug verräth sich am leichtesten durch Ausschütteln mit Chloroform, welches roth gefärbt wird und beim Verdunsten einen Rückstand hinterlässt, der mit schöner Fluorescenz in überschüssigem Ammoniak löslich ist, eine Reaction, welchem dem  $\alpha$ -Oryzaerubin zukommt. Der Farbstoff kann auch auf Seide fixirt und nachher in gleicher Weise nachgewiesen werden. Die Fälschung wäre somit mit geringer Mühe nachzuweisen. Sie wird jedoch thatsächlich unmöglich gemacht durch den Umstand, dass die Ang-Khak-Farbstoffe durch Säuren, organische wie anorganische, auch bei sehr geringer Concentration, aus ihren Lösungen bald so gut wie vollständig niedergeschlagen und allmählich zersetzt werden.

E. List<sup>2)</sup> untersuchte Proben notorisch reiner griechischer Süssweine mit folgendem Ergebniss:

	Maximum.	Minimum.
Alkohol	17,58	10,65
Extract	28,92	16,90
Asche	0,341	0,223
Säure	0,682	0,494
Invertzucker	25,30	13,00
Stickstoff	0,073	0,013
Schwefelsäure	0,054	0,031
Phosphorsäure	0,066	0,042
Extractrest	4,65	2,54

Die griechischen Süssweine sind als concentrirte Süssweine aufzufassen. List hält entgegen der Auffassung Barth's, nach welcher der Phosphorsäuregehalt von 0,04 auf 0,03 g pro 100 cc herabgesetzt werden sollte, an den von ihm bereits früher aufgestellten Normen fest, nach denen in concentrirten Süssweinen (mit mehr

1) Chem. Ztg. 1895, 1311; Pharm. Centralh. 1896, No. 43.

2) Forschungsber. 1896, 81.

als 20 g Zucker in 100 cc) eine Concentration von 4% Extractrest und 40 mg Phosphorsäure erreicht werden muss.

Bein<sup>1)</sup> glaubt auf Grund eines sehr grossen Analysenmaterials folgende Anhaltspunkte zur *Begutachtung von Ungarweinen* geben zu dürfen:

1. Gallisirte Ungarweine sind zu beanstanden. 2. Herbe Ungarweine sind im Wesentlichen nach denselben Grundsätzen wie deutsche Weine zu begutachten, eine Ausnahme macht das Alkohol-Glycerinverhältniss, das bis auf 100:5 heruntergehen kann. 3. Jedwede Bezeichnung von Producten, die nicht in dem Hegyalyaer Bezirk producirt worden sind, mit Tokayer oder ähnlichen, jene Gegenden charakterisirenden Namen sind verboten. Solche Producte sind deshalb zu beanstanden. 4 Als sogenannte „Medicinalungarweine“ können nur Tokayerausbrüche und jene Ausbrüche gelten, welche durch natürliche Vergärung von Most, der durch Extraction von Trockenbeeren durch einen herben Wein entstanden ist, bei einer entsprechenden Concentration, nicht erheblich mehr als 0,4% Asche, etwa 0,08 g Phosphorsäure in 100 cc Wein und auch sonst ganz normale Eigenschaften aufweisen. Eine künstliche Zuckering ist bei sogenannten Medicinalungarweinen unstatthaft.

Auf die noch sehr verbesserungsbedürftigen *gesetzlichen Bestimmungen über die Beurtheilung von Südweinen*, besonders von Ungarweinen, machte B. Fischer<sup>2)</sup> aufmerksam. Derselbe hob die ganz mangelhafte Fassung des den Südweinen gewidmeten Passus im D. A.-B. hervor und schlug bezüglich der zu erstrebenden Klärung der Verhältnisse eine Verständigung der deutschen mit der österreichisch-ungarischen Regierung über diejenigen Punkte, welche für den Handel mit ungarischen Süsweinen maassgebend sein sollen, vor. Diese Grundsätze könnten alsdann vorläufig zur Nachachtung empfohlen werden. Hierdurch würde wenigstens der reelle Geschäftsmann in die Lage versetzt werden, von autoritativer Seite Aufklärung darüber zu erhalten, was zulässig ist und was nicht. Heute zum Beispiel kann ihm Niemand sagen, ob er einen künstlich gezuckerten süssen Ungarwein in Deutschland verkaufen kann, ohne wegen Fälschung verfolgt zu werden.

Ueber *medicinische Weine und deren Verwendung zur Darstellung pharmaceutischer Präparate* schreibt E. Dieterich<sup>3)</sup> in dem Nachtrag (1896) zu seinem „Neuen pharmaceutischen Manual“:

„Alkaloidhaltige Pflanzentheile mit Wein auszuziehen (ich erinnere an Vinum Cocae, Colchici, Ipecacuanhae u. s. w.), ist durchaus fehlerhaft, weil der Gerbstoff des Weines die Alkaloide ausfällt und weil andererseits zu wenig Alkohol vorhanden ist, um die Fällung zu verhindern. Will man durchaus Wein benutzen, so hat man demselben einen Zusatz von mindestens 10 % Weingeist zu geben, oder man muss vorher den Gerbstoff durch Behandeln mit Gelatine entfernen. Als verdünnten Weingeist möchte ich, um dem Geruche des Publikums wenigstens einigermaassen Rechnung zu tragen, eine Mischung von 45 Cognak, 45 Wasser und 10 gereinigtem Honig vorschlagen“.

Die *Untersuchung und Beurtheilung der Süsweine* besprach

1) Chem. Ztg. 1896, 82.  
Breslau 1894/95.

2) Ber. d. chem. Unters.-Amts d. Stadt



M. Barth<sup>1)</sup>. Derselbe hat eine Anzahl notorisch reiner Tokayer und griechischer Weine untersucht und glaubt, soweit diese Weine Medicinalzwecken dienen sollen, folgende Anforderungen stellen zu dürfen:

I. Die Tokayer Weine müssen den Charakter concentrirter Weine besitzen, welche aus theilweise überreifen Trauben ohne jeden Zucker- oder Alkoholzusatz gewonnen sind. Die trocknen Szamorodni-Weine enthalten mindestens 3 g zuckerfreies Extract (Zucker als Invertzucker berechnet), mindestens 0,200 g Asche und 0,040 g  $P_2O_5$  in 100 cc. Da ihr Alkohol ausschliesslich durch die Mostgährung und zwar unter sehr günstigen Gährungsbedingungen entstanden ist, ist der Glycingehalt dieser Weine ein verhältnissmässig hoher, geht bis zu 13 % des vorhandenen Alkohols und sinkt nie unter die bei besseren deutschen Weinen beobachtete Grenze. In den geringen Mengen unvergohren gebliebenen Zuckers herrscht die Lävulose über die Dextrose erheblich vor und beträgt 70 und bis zu mehr als 80 % des Gesamtzuckers.

Die süssen Tokayer Ausbruchweine sind in hohem Maasse concentrirte Weine. Ihr Gehalt an zuckerfreiem Extract ist selbst in den geringen Qualitäten höher als 3,5 % in 100 cc; bei 8 und mehr als 8 % Zucker beträgt der zuckerfreie Extract 4 und mehr als 4 g in 100 cc. Der Aschengehalt der Tokayer Ausbruchweine geht in keinem Falle unter 0,025 g, der  $P_2O_5$ -Gehalt nicht unter 0,060 g in 100 cc. Das Alkohol-Glycerinverhältniss ist ein hohes und geht jedenfalls nirgends unter die bei besseren deutschen Weinen beobachtete Grenze; auch hier überwiegt die Lävulose die Dextrose; die beiden Zuckerarten nähern sich nur bis zu einem Verhältniss wie 55:45.

II. Bei anderen ungarischen Süssweinen, welche nicht dem Tokayer Gebiet entstammen, wird man zwar die Anforderungen an den Körpergehalt etwas niedriger stellen müssen, indess sollte man, sofern sie zu Medicinalzwecken dienen, auch von ihnen die Kennzeichen concentrirter Weine und jene Eigenschaften verlangen, welche durch die ungarischen Rebsorten- und Bodenverhältnisse bedingt sind, und zwar mindestens 3 g zuckerfreies Extract, 0,24 g Asche, 0,040 g  $P_2O_5$  in 100 cc; das Alkohol - Glycerinverhältniss wird zwar etwas unter die bei besseren deutschen Weinen beobachteten Grenzen hinabgehen dürfen, doch sollten auch hier noch mindestens 6 g Alkohol (oder 7,5 Vol.-pCt.) durch Mostgährung entstanden sein und der noch vorhandene Zucker ganz der Traube entstammen; in dem Verhältniss zwischen Lävulose und Dextrose sollte ein merkliches Ueberwiegen der ersteren Zuckerart zu erkennen sein.

III. Die griechischen trockenen Weine sind keine eigentlichen concentrirten Weine; sie gehen im Gehalt an zuckerfreiem Extract bis zu 2,4 g, im Aschengehalt bis zu 0,200 g, im Phosphorsäuregehalt bis zu 0,017 g in 100 cc herunter; ihr Alkoholgehalt hat fast ganz der natürlichen Mostgährung zu entstammen und falls sie als trockne Südweine für Medicinalzwecke in Betracht gezogen würden, sollte man verlangen, dass nicht mehr als 2 % zugesetzten Alkohols sich darin nachweisen lassen. Sind noch geringe Mengen unvergohrenen Zuckers vorhanden, so muss die Lävulose darin ganz erheblich über die Dextrose überwiegen.

IV. Die griechischen Süssweine tragen den Charakter concentrirter Weine an sich; ihr Gehalt an zuckerfreiem Extract beträgt mindestens 3 g, an Aschebestandtheilen mindestens 0,24 g, an  $P_2O_5$  mindestens 0,030 g in 100 cc. An Gährungsglycerin sind sie wesentlich ärmer als die Tokayer Süssweine, doch sollte man für ihre Verwendbarkeit als Medicinalweine verlangen, dass mindestens 6 g in 100 cc als durch die Gährung im Most selbst entstanden erkennbar seien. In dem unvergohren zurückbleibenden Zucker überwiegt die Lävulose die Dextrose derart, dass das Verhältniss zwischen

1) Forschungsber. 1896, 20.

beiden Zuckerarten von 55 Lävulose zu 45 Dextrose bis 66 Lävulose zu 84 Dextrose sich bewegt. Der Schwefelsäuregehalt soll 0,092 (= 0,2  $K_2SO_4$ ), der Gehalt an Chlornatrium 0,050 g in 100 cc nicht überschreiten.

Verfasser benutzte bei der Untersuchung dieser Weine folgende Methoden: Das Extract wurde aus dem specifischen Gewichte des entgeisteten Weines nach der Tabelle von Halenke und Möslinger berechnet, die Zuckerbestimmung nach Soxhlet und Sachsse ausgeführt. Die Bestimmung der freien Säure, Gesamtweinsäure, des Weinstein und der Asche geschah in der von Halenke und Möslinger vorgeschriebenen Weise (Zeitschr. analyt. Chem. XXXIV, 270). Zwecks Polarisirung wurde genau neutralisirt, zur Entfernung des Alkohols auf das halbe Volum eingedampft (Anhängen trockner Theilchen an den Gefässwänden zu vermeiden), auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt, mit Bleiessig behandelt und bei 15° C. polarisirt. Behufs Inversion wurden 50 cc des entgeisteten Weines mit 5 cc 1 %ig. HCl  $\frac{1}{2}$  Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt, neutralisirt, auf 50 cc aufgefüllt, mit Bleiessig behandelt und bei 15° polarisirt.

Zur *Beurtheilung der Medicinalsüssweine*; von H. Kreis <sup>1)</sup>. Verf. macht auf die verschiedenartige Beurtheilung aufmerksam, welche die Malaga- und Marsalaweine erfahren, je nachdem sich der Analytiker an die Beschlüsse des Vereins schweizerischer analytischer Chemiker oder an die Pharmakopöe hält, da die Anforderungen dieser beiden Instanzen wenig miteinander übereinstimmen. Eine Uebereinstimmung müsse herbeigeführt werden, da es nicht angängig sei, auf Grund der Vereinsbeschlüsse einem Weine das Zeugniß eines Medicinalweines auszustellen, welcher vom Apotheker auf Grund seines Gesetzbuches — der Pharmakopöe — zurückgewiesen werden müsse.

Zur *Bestimmung der Phosphorsäure in Medicinalweinen* haben F. Glaser und K. Mühle <sup>2)</sup> ein einfaches und genügend genaues Verfahren angegeben:

100 cc Wein werden in einem Zersetzungscolben für 250 cc vorsichtig bis zur Sirupsconsistenz auf dem Drahtnetz eingedampft. Man lässt erkalten, giebt 25 cc conc. Salzsäure zu und erwärmt mit kleiner Flamme gerade nur so lange, bis die Reaction eingeleitet ist. Die Zersetzung geht dann ohne äussere Wärmezufuhr mit grosser Lebhaftigkeit vor sich. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, so giebt man 75 cc conc. Salpetersäure zu und beginnt nunmehr mit kleiner Flamme zu erwärmen. Die Flüssigkeit verdampft hierbei rasch und ohne jegliche Explosionserscheinungen und kann ohne Gefahr des Verspritzens bis fast zur Trockne eingengt werden. Sind in dem Kolben nur noch einige wenige cc Flüssigkeit, so lässt man erkalten und giebt dann 10 cc conc. Schwefelsäure und einen Tropfen Quecksilber zu. Wenn man nun weiter erwärmt, so färbt sich die bisher helle Flüssigkeit dunkler durch den Verkohlungsprocess der noch nicht gänzlich zerstörten organischen Körper. Ist die Masse dunkel geworden, so kann man zur Beschleunigung der Oxydation jetzt mit voller Flamme erhitzen. Nach wenigen Minuten ist die Zerstörung der organischen Substanz beendet, was

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896, 385.

2) Chem. Zeitg. 1896, 75. 723.

sich durch Hellsfärbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt; man lässt nun erkalten, füllt den Kolben bis zur Marke auf und nimmt von dem Filtrate 100 cc = 40 cc Wein zur Bestimmung der Phosphorsäure. Bevor man diese nach der Molybdän- oder Citratmethode fällt, giebt man zu den 100 cc etwas Phenolphthalein oder Rosolsäure und neutralisirt mit Ammoniak.

*Vinosine* soll künftighin, wie ein Vorschlag des Bundes der Landwirthe es will, jeder Kunstwein genannt werden. Zwecks Erkennung eines solchen sei jedem Hektoliter Kunstwein 1 g Phenolphthalein (Analogon zur Margarine) zuzusetzen, die abgefüllten Fässer und Flaschen hätten die Aufschrift „Vinosine“ zu führen und die Herstellung etc. werde der steueramtlichen Controle unterstellt <sup>1)</sup>.

Ueber einen *grüngefärbten Nachwein*; von Arthur Bornträger <sup>2)</sup>. Untersuchungen auf Chlorophyll, fremde Farbstoffe und Kupfer blieben erfolglos, es blieb schliesslich nur die durch den Befund bestätigte Vermuthung übrig, dass die grüne Farbe durch ein Zusammenwirken von Oenotannin und Eisen entstanden sei. Die Beseitigung der grünen Farbe aus dem Wein gelang durch Zusatz von Gelatine, welche v. Babo und Mach auch für schwarzgewordene Weine empfehlen.

Ueber *Tresterweine*; von Ed. Spaeth und J. Thiel <sup>3)</sup>. Bei der Beurtheilung der Tresterweine und der petiotisirten Weine kommt in erster Linie die verschiedene Herstellung derselben in Betracht. Wie Verf. an einigen Weinen zeigen konnten, haben die Weine, welche länger auf den Trestern vergohren und auch noch länger darauf blieben, einen sogar auffallend hohen Gehalt an Mineralbestandtheilen; auch der Gehalt an Phosphorsäure ist ein für andere Weine normaler; dagegen ist der Gehalt an Alkohol ein auffallend niederer; ein Zusatz von Alkohol von mehreren Procenten, wie er zu längerer Konservirung nothwendig ist und auch gemacht wird, würde sich durch die Glycerinbestimmung ev. nachweisen lassen. Ferner ist ein sicheres Zeichen noch der theilweise sogar auffallend hohe Gehalt an Gerbstoff, wie ihn normale Weine niemals aufweisen. Während normale Weissweine höchstens einen Gerbstoffgehalt von 0,01 %, meistens aber einen solchen von 0,001–0,005 zeigen, war der Gerbstoffgehalt in den von den Verf. untersuchten Weinen auf 0,024, 0,027 und 0,032 gestiegen (bestimmt nach dem Oxydationsverfahren von Neubauer-Löwenthal). Die angenommene Norm, Weine mit niederem Extract- und entsprechend höherem Aschengehalt sind gemeinlich als Tresterweine anzusehen, muss für die eigentlichen Tresterweine als zutreffend bezeichnet werden; auch petiotisirte Weine zeigen diese Eigenschaft, doch kommt bei diesen theilweise ein geringer Aschengehalt schon in Betracht, der sich hauptsächlich durch seinen geringen Gehalt an Phosphaten bemerkbar macht. Das wichtigste Kriterium für petiotisirte Weine ist der zum Theil

1) Pharm. Ztg. 1896, 819.

2) Chem. Ztg. 1896, 686.

3) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 721; Apoth. Ztg. 1896, 263.

ganz abnorm geringe Gehalt an Phosphorsäure, Verf. fanden 0,0038 bis 0,0134 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 100 cc Wein; dieser Befund wird durch die in Klosterneuburg angestellten Versuche vollauf bestätigt. Dass Weinen mit hohem Gerbstoffgehalt durch wiederholtes kräftiges Schönen, durch Zusatz von Eiweiss oder Gelatine ein Theil des Gerbstoffs entzogen werden kann und dass auch hier und da Weissweine, wenn dieselben mehr oder weniger vollständig auf den Trestern vergähren, viel Gerbstoff enthalten können, muss natürlich berücksichtigt werden.

Die *Maltonweine* werden von P. Kulisch <sup>1)</sup> energisch bekämpft. Kulisch verlangt — und mit allem Rechte —, dass dem Kunstproducte die Berechtigung, sich „Wein“ zu heissen, abgesprochen werde, und dass es unter die Rubrik „Kunstwein“ falle.

Abgesehen von dem wesentlich abweichenden Geruch und Geschmack, unterscheiden sich die *Maltonweine* ohne Weiteres von den die Polarisationssebene nach links drehenden Natursüssweinen durch die hohe Rechtsdrehung, hervorgerufen durch den relativ hohen Gehalt an Maltose. Den Unterschied eines kunst- und gewerbegerecht vergohrenen Tokayers bzw. Sherryweines von den durch die Maltongesellschaft eingeführten Malzweinen veranschaulicht Aufrecht <sup>2)</sup> durch Mittheilung von Analysen. Verf. schlägt vor, den zutreffenderen Namen „Malzwein“ zu wählen.

W. Möslinger <sup>3)</sup> besprach in einem Vortrage eingehend die *Darstellung und Zusammensetzung der Maltonweine*. Charakteristisch ist bei den Maltonweinen der hohe Gehalt an Extract, die grosse Menge Phosphorsäure, das Fehlen von Gerbstoff, das Schäumen beim Schütteln trotz des hohen Alkoholgehaltes und das Verhalten der Weine gegen polarisirtes Licht. Die den Nahrungsmittelchemiker interessirenden Fragen: 1. Sind die Producte der Maltonweinfabrikation in diätetischer Hinsicht einwandfrei? 2. Sind sie von gleichmässiger und zuverlässiger Beschaffenheit, bedingt durch ein sicheres, überwachbares Herstellungsverfahren? 3. Sind die Maltonweine Weine im engeren oder weiteren Sinne, und wenn letzteres, erscheinen sie auf Grund des Nahrungsmittelgesetzes als zulässig? müssen sämmtlich mit „Ja“ beantwortet werden. — Die Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie nahm folgende Resolution an:

Die sogenannten Maltonweine sind aus Malzwürze mit Zusatz von Rohrzucker durch zuerst saure und darauf folgende eigenartige alkoholische Gährung (Hochgährung) hergestellte Getränke. Der Verkehr mit Maltonweinen erscheint unbedenklich, sofern den Consumenten völlige Klarheit über die Abstammung derselben zu Theil wird.

Ueber den *Verkehr mit Maltonweinen* sprach sich die Königlich Preussische wissenschaftliche Deputation für das Medicinal-

1) Weinb. 1896, 69.

2) Pharm. Ztg. 1896, 327.

3) Forschungsber. 1896, 312; Apoth. Ztg. 1896.

wesen in einem Obergutachten, welches sich im Allgemeinen mit der obigen Resolution deckt, u. A. folgendermaassen aus:

Die Erzeugung der Maltonweine ist, wenn sie entsprechend der Behauptung der Producenten aus Malzwürze und Rohrzucker durch blosse Gährung ohne irgend welchen Zusatz anderer Stoffe gewonnen werden, eine beachtenswerthe Leistung der Gährungsindustrie. Die Maltonweine können vom freien Verkehr, da sie nach den bisherigen Beobachtungen auf die Gesundheit nicht direct schädlich einwirken, nicht ausgeschlossen werden. Eine Bezeichnung, welche über die Herkunft der Weine keinen Zweifel lässt, ist anzustreben (in Vorschlag wird gebracht die correctere Bezeichnung als „Malzweine“). Dieselben als Ersatz für die medicinischen Südweine in Anregung zu bringen, ist in Folge noch ungenügender Erfahrungen in der ärztlichen Praxis über die absolute Unschädlichkeit und Bekömmlichkeit der Maltonweine ausgeschlossen.

Der Kgl. Preuss. Minister der Medicinalangelegenheiten hat (auf Grund dieses Gutachtens der wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen) den Verkauf von *Malton-Wein* (der Deutschen Malton-Gesellschaft Helbing & Co.) in den Apotheken unter dem Namen „Medicinal-, Kinder- oder Kranken-Wein“ für unzulässig erklärt und die Apotheker ersucht Malton-Weine hinfort auch im Handverkaufe nicht mehr abzugeben.

Hierzu bemerkt die Pharm. Centralhalle: Dem Apotheker die Abgabe der *Maltonweine*, wenn solche ausdrücklich verlangt werden, im Handverkauf gleichsam zu verbieten, wie es in Preussen geschehen ist, dürfte auf Grund obigen Gutachtens doch wohl etwas zu weit gegangen sein, indem unsere heutige Kenntniss über die Echtheit der Südweine ebenfalls noch keine völlige Garantie für deren Unschädlichkeit bietet.

Auf Grund der verschiedenen maassgebenden Urtheile, von denen die *Beanstandung der Maltonweine* als „Weine“ und deren Zulassung als Medicinalweine abhängig gemacht werden können, darf jedenfalls der Schluss gezogen werden, dass die Maltonweine ebenso wenig als Weine (ohne jede nähere Bezeichnung) wie als Medicinalweine im Sinne des D. A.-B. angesprochen werden dürfen, dass der Verkauf derselben durch die Apotheker aber so lange nicht beanstandet werden kann, als die Aerzte dieselben empfehlen und das Publikum sie in der Apotheke fordert <sup>1)</sup>.

Beitrag zur *Fabrikation von Gerstenwein*: von M. E. Kayser <sup>2)</sup>.

Der „Bericht über die Thätigkeit des chemischen Laboratoriums der Kaiserl. Polizeidirection zu Strassburg“ (mitgetheilt durch Carl Amthor in Strassburg) enthält interessante Mittheilungen über *Rosinenweine*, deren Herstellung, Zusammensetzung und Geringwerthigkeit <sup>3)</sup>.

*Tamarindenwein*. Der oberste Sanitätsrath Oesterreichs hat über die Frage Gutachten erstattet, inwiefern die in einigen südlichen Gegenden Oesterreichs gewerbmässig betriebene Herstellung von Kunstwein unter Anwendung grosser Mengen von Tamarindenextract als gesundheitsschädlich anzusehen ist. Referent Ludwig unterzog die Darstellungsweise des genannten Kunstweines, sowie die Wirkungsweise des Tamarindenextractes einer genauen Erörterung, und die Commission kam zu dem Beschlusse, dass einer

1) Pharm. Ztg. 1896, 729.

2) Ann. Inst. Past. 10, 346.

3) Referat in Pharm. Centralh. 1896.

derartigen Kunstweinproduction aus öffentlichen sanitären Rücksichten entschieden entgegen getreten werden solle<sup>1)</sup>).

Ueber die *Herstellung unvergohrener und alkoholfreier Trauben- und Obstweine und deren Bedeutung als Genuss- und Nahrungsmittel*; von H. Müller-Thurgau<sup>2)</sup> Der ausgepresste Fruchtsaft wird sofort auf Flaschen gefüllt, verkorkt, <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde auf 60 bis 65° erhitzt, filtrirt, das Filtrat abermals auf Flaschen gefüllt und nochmals bei 60–65° pasteurisirt. Das Getränk ist jahrelang haltbar.

### Spirituosen.

Eine vergleichende Zusammenstellung sämtlicher *Methoden zum Nachweis des Aethylalkohols* hat M. Klar<sup>3)</sup>, mit kritischen Bemerkungen versehen, veröffentlicht. Er theilt die verschiedenen, gebräuchlichen Prüfungsarten in folgende 5 Klassen ein: 1. Reactionen, gestützt auf die Oxydationsfähigkeit des Alkohols; 2. Reactionen, die auf Bildung von Aethylestern beruhen; 3. Reactionen, die auf Farbenerscheinungen beruhen; 4. Reactionen, die den Alkohol in Jodoform überführen lassen; 5. Reactionen, allgemeine, die den Nachweis des Alkoholcharakters erstreben. — Das Ergebniss der sehr ausführlichen Arbeit besteht darin, dass Verfasser der bekannten Jodoformreaction zum qualitativen Nachweis von Aethylalkohol vor allen anderen den Vorzug giebt, wenn dieselbe auch durch die grosse Anzahl der dem Aethylalkohol gleich reagirenden Körper oftmals an ihrem Werthe bedeutend einbüsst. Ausserdem hat die Erfahrung gelehrt, dass der Nachweis nach Berthelot und Carstanjen in zweiter Linie folgt, die Methode nach Tescheppe in manchen Fällen ebenfalls gute Dienste leistet, die Chromsäure- und Molybdänschwefelsäurereactionen zum Alkoholnachweis kaum einen Werth haben, und dass die Methoden von Zeise, Béla von Bittó und die von A. Landwehr wohl zum Nachweis des Alkoholcharakters einer Substanz dienen können, aber keine Reagentien bieten, welche Aethylalkohol in kleineren Mengen mit Sicherheit ermitteln lassen.

Eine von Nicloux<sup>4)</sup> angegebene *Bestimmung von Aethylalkohol in stark verdünnten Lösungen* ist eine colorimetrische und gründet sich darauf, dass eine Chromsäurelösung durch Aethylalkohol in Folge eintretender Reduction grün, bei einem geringen Ueberschusse von Bichromat grünlichgelb gefärbt wird.

*Unterscheidung der verschiedenen Aldehyde mittels Phenolen*; von Barbet und Jandrier<sup>5)</sup>. Bringt man in ein Reagensglas einige cg Phenol, 2 cc hochprocentigen Alkohol und 1 cc reinste Schwefelsäure, die man an der Wandung herabfliessen lässt, so treten je nach der Art der vorhandenen Aldehyde verschiedene

1) Weinl. 1896, 91; Pharm. Ztg. 1896, 369. 2) Schweiz. Wochenschrift f. Chem. u. Pharm. 1896, 435; Apoth.-Ztg. 1896, 724. 927.

3) Pharm. Ztg. 1896, No. 75.

4) Annal. Chim. anal. appliq. 1896, 445.

5) ebenda 1896, I, 325.

Farbenreactionen sowohl im Alkohol wie in der Säureschicht ein. Oft wechselt auch die Farbe beim Mischen der Flüssigkeit. Bei der Prüfung der verschiedenen phenolartigen Körper erwiesen sich besonders  $\beta$ -Naphtol und Hydrochinon als geeignete Reagentien auf Aldehyde.  $\beta$ -Naphtol giebt mit Benzaldehyd eine carmoisinrothe, mit fast allen anderen Aldehyden jedoch eine gelbe Färbung mit grünlicher Fluorescenz. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction liegt beim Acetaldehyd bei  $\frac{1}{2000000}$ . Mit Hydrochinon geben Aldehyde eine orange Färbung. Verf. empfehlen Phloroglucin als Gruppenreagens. Auch zur colorimetrischen, quantitativen Bestimmung sind diese Farbenreactionen an Stelle der mit fuchsin-schwefeliger Säure verwendbar. Umgekehrt lassen sich Phenole durch Aldehyde nachweisen. So kann Carbolsäure mit Acrolein (Heliotrop-Färbung),  $\alpha$ -Naphtol mit Furfurol (Rothviolett-Färbung),  $\beta$ -Naphtol durch Benzaldehyd nachgewiesen werden. Enthält die angewendete Schwefelsäure nitrose Verbindungen, so giebt sie schon direct mit Phenol eine Farbenreaction.

Die *Bestimmung von Estern in Alkoholen*; von Barbet und Jandrier<sup>1)</sup>. Verf. empfehlen als Verseifungsmittel für Ester den Zuckerkalk, da dieser beim Erhitzen auf die stets in Alkoholen vorhandenen Aldehyde keinen Einfluss ausübt, wogegen bei der gewöhnlichen Verseifung mit titrirtem Alkali von diesem stets ein Theil durch die Aldehyde gebunden wird, daher also stets zu hohe Esterzahlen gefunden werden. Zur Herstellung der Zuckerkalklösung wird auf 1 Theil Kalk 5 Theile Zucker und so viel Zuckerwasser verwendet, dass die Flüssigkeit ca.  $\frac{1}{10}$  normal ist. Bei Ausführung der Bestimmung setzt man zu 100 cc eines Industriealkohols 10 cc Zuckerkalklösung, erhitzt 2 Stunden am Rückflusskühler und titirt sodann den Alkaliüberschuss zurück. Die verbrauchte Kalkmenge wird auf Essigäther berechnet.

Ein *neues Verfahren zur Bestimmung des Alkohols in Essenzen* hat R. Hefelmann<sup>2)</sup> angegeben. Das zur steuertechnischen Ermittlung von Alkohol in Essenzen benutzte Verfahren, welches auf der Verdrängung der ätherischen Oele u. s. w. aus der alkoholischen Lösung durch Kochsalz beruht, hat sich im Allgemeinen vortrefflich bewährt, nur bei der Untersuchung von Kölnischem Wasser sind dessen Ergebnisse nicht einspruchsfrei geblieben. Verf. hat daher ein Ausschüttelungsverfahren angewendet, dessen Wesen darauf beruht, dass Petroläther aus Lösungen von ätherischen Oelen in 50 %ig. Alkohol wohl die ätherischen Oele aufnimmt, den verdünnten Alkohol aber nicht auflöst, so dass auf diese Weise eine genügend scharfe Bestimmung des Alkohols ausführbar ist.

Man misst mit einer geeichten Pipette 25 cm Essenz von 15°C. in einen Scheidetrichter ab, lässt aus einer anderen Pipette 25 cc Wasser von 15° C. zufließen und schüttelt die stark getrübbte Mischung gut durch.

1) Annal. Chim. anal. applq. 1896, 367.

2) Pharm. Centralb. 1896, 683.

Alsdann fügt man aus einem Messglas 50 cc Petroläther (Ph. G. III) hinzu und schüttelt die Mischung bei aufgesetztem Korkstopfen 5 Minuten lang heftig durch. Nach 3 bis 5 Stunden haben sich die bald getrennten Flüssigkeitsschichten geklärt. Nur an der Berührungszone beider bemerkt man eine minimale grauweiße Emulsions-Schicht und fest an den benetzten Theilen des Scheidetrichters haftend eine dünne Haut einer Emulsion, welche nicht störend wirkt. Nach erfolgter Klärung lässt man die untere alkoholisch-wässrige Flüssigkeit bis auf wenige Cubikcentimeter in einen Stöpselcylinder ablaufen, bringt den Inhalt desselben auf die Anfangstemperatur von 15° C., pipettirt 40 cc des verdünnten Alkohols in einen 100 cc-Destillirkolben, fügt 20 cc Wasser hinzu und destillirt ca. 48 cc in einen 50 cc-Maasskolben über. In dem auf 15° C. gebrachten, auf 50 cc mit Wasser verdünnten Destillat bestimmt man das spec. Gewicht pyknometrisch oder mittelst der Westphal'schen Waage. Will man amtliche Alkoholometer benutzen, so sind alle oben angegebenen Verhältnisse zu verdoppeln. Das alkoholische Destillat zeige nur einen ganz schwachen Geruch nach ätherischen Stoffen und trübe sich auf Zusatz von 5 bis 10 Vol. Wasser nicht, sondern liefere höchstens eine schwache Opalescenz. — Essenzen, welche weniger als 60 bis 70 g Alkohol in 100 cc enthalten, sind mit Wasser nur so weit zu verdünnen vor dem Ausschütteln, dass die verdünnte Essenz 40 bis 60 Vol.-pCt. Alkohol enthält. Berechnung: 25 cc Essenz waren mit Wasser auf 50 cc verdünnt worden. Nach dem Ausschütteln der ätherischen Oele wurden 40 cc der verdünnten Essenz auf 50 cc Destillat gebracht. 50 cc Destillat entsprechen also 20 cc Essenz und die Verdünnung der Essenz im Destillat ist 1:2,5. Die aus dem spec. Gewicht des Destillats aus Windisch's Tabelle abgelesene Alkoholmenge (Gramme in 100 cc) giebt mit 2,5 multiplicirt die Anzahl Gramme Alkohol in 100 cc Essenz.

Annähernde und für manche Zwecke ausreichende Werthe für den Alkoholgehalt erlangt man schon durch directe Bestimmung des spec. Gewichts der betr. Essenz.

Zur *Untersuchung von Feinsprit auf dessen Gehalt an Fuselöl* lieferten A. Stutzer und R. Maul<sup>1)</sup> einen Beitrag. Bevor Verff. die eigentliche Fuselölbestimmung ausführen, wird das Fuselöl im Feinsprit angereichert, unter Ausscheidung eines Theiles desjenigen Alkohols, der als fuselfrei gelten muss oder in dem nur so minimale Mengen von Fusel enthalten sind, dass diese einer genauen Bestimmung sich entziehen. Zu dem Zwecke bringen Verff. 1000 cc Sprit und 100 g trockene Pottasche in einen grossen Kolben, lassen die Pottasche einige Stunden einwirken und destilliren aus einem Salzbad langsam  $\frac{3}{4}$  Liter ab. In diesem fuselfreien Destillat ist auch alle Kohlensäure enthalten, auf deren störende Einwirkung bei der Fuselölbestimmung Glasenapp hingewiesen hat. Sodann wird die Vorlage gewechselt und weiter destillirt, so lange noch Alkohol übergeht. Man lässt den Kolben erkalten, giesst  $\frac{1}{4}$  Liter Wasser auf die Pottasche, destillirt aus einem Paraffinbad nochmals 100 cc ab, vereinigt das wässrige Destillat mit dem alkoholischen, verdünnt auf 500 cc und bestimmt bei genau 15° das specifische Gewicht der Flüssigkeit. Es erfolgt sodann die Verdünnung der Flüssigkeit auf genau 30 Vol.-Proc. unter Benutzung der Tafeln von Windisch und unter Berücksichtigung der amtlichen Tabelle des Erlasses vom

1) Ztschr. analyt. Chem. 1896, 35. 159.



8. December 1891. Der von den Verff. benutzte Schüttelapparat fasst 250 cc, ist wie derjenige von Windisch in 0,02 cc eingetheilt und gestattet eine Ablesung auf 0,01 cc; er unterscheidet sich von dem von Windisch dadurch, dass er eine nach unten sich stark verjüngende birnförmige Gestalt hat, die das Zurückfliessen des Chloroforms erleichtert. Zur Ermittlung der Basis, die für jeden neuen Apparat aufs sorgfältigste festgestellt werden muss, benutzt man am besten den Weinsprit des Handels, destillirt diesen unter Zugabe einiger Tropfen Natronlauge, indem man die zuerst übergehenden 20 % und die zuletzt übergehenden 60 % des Alkohols unberücksichtigt lässt, also nur die Fractionen von 20—60 % benutzt und diese in gleicher Weise einer nochmaligen langsamen Destillation unterwirft unter Ausscheidung des zuerst und zuletzt übergehenden Productes. Die Reinigung des Apparates geschieht nach Glasenapp mit concentrirter Schwefelsäure, Ausspülen mit Wasser, Alkohol und Aether. Die Beschickung des Apparates mit Chloroform von 20° geschieht am besten, indem man ein dünnes Glasrohr, das in den unteren Theil des Apparates reicht, mit einer verschlossenen Bürette verbindet. Die oberen Glaswände dürfen nicht mit Chloroform benetzt sein, der untere Meniscus des Chloroforms soll bei 20° genau mit der unteren Marke gleichstehen. Man giesst nun von dem auf 30 Vol.-Proc. gebrachten Alkohol 250 cc, bei 15° gemessen, in die Birne und pipettirt dazu 2,5 cc Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,286. Man verstopft den Apparat, schüttelt 150mal und bringt denselben dann in Wasser von 20°, verfährt überhaupt wie bekannt. Die Ablesung (bei 20°) geschieht nach höchstens einer Stunde. 0,1 cc Steighöhendifferenz zeigt 0,022472 % Amylalkohol in 30 %igen oder 0,075 % im 100 %igen Spirit an. Da eine Anreicherung des Amylalkohols im Feinsprit im Verhältniss 1 : 4 möglich und eine Ablesung von 0,01 cc Steighöhe ausführbar ist, kann eine Genauigkeit des Nachweises von 0,005 Vol.-Proc. Fuselöl im 100 %igen Spirit erzielt werden.

Ueber die *Bestimmung des Aldehyds in alkoholischen Flüssigkeiten*; von E. Rieter<sup>1)</sup>. Aldehyd wird durch überschüssiges Schwefeldioxyd quantitativ gebunden. Bei ungefärbten Flüssigkeiten bereitet man eine wässerige Lösung, welche ca. 500 mg schweflige Säure im Liter enthält; hiervon giebt man 5 cc in ein Kölbchen von 100 cc Inhalt, lässt 20 cc der zu prüfenden Flüssigkeit zufließen, füllt mit Wasser auf 100 cc auf und stellt nach gutem Umschütteln wohlverschlossen vier Stunden bei Seite. Dann wird nochmals umgeschüttelt, 50 cc in ein Kölbchen, das 25 cc Normal-KOH enthält, in der Weise abpipettirt, dass die Ausflussspitze der Pipette unter die Oberfläche der Lauge taucht. In den im 100 cc-Kölbchen zurückgebliebenen 50 cc der Flüssigkeit wird dann so rasch wie möglich das freie Schwefeldioxyd bestimmt, indem man nach Zugabe von Stärkelösung und 5 cc Schwefel-

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896, 287.

säure (1 + 3) mit  $\frac{1}{200}$  oder  $\frac{1}{100}$  Normal-Jodlösung titirt. Nach 10—15 Minuten wird dann auch in das zweite Kölbchen Stärkelösung und 10 cc Schwefelsäure gegeben und ebenfalls mit Jodlösung titirt. Die hierbei verbrauchte Anzahl cc minus den vorigen giebt die Menge Schwefeldioxyd, welche an Aldehyd gebunden war. 1 cc  $\frac{1}{100}$  N-Jodlösung = 0,00032 g  $\text{SO}_2$ . Ein Mol. Aldehyd bindet 1 Mol.  $\text{SO}_2$ ; man verdoppelt daher die gefundene  $\text{SO}_2$  und multiplicirt mit 0,687, um die in den angewandten 20 cc der Flüssigkeit enthaltene Aldehydmenge zu erfahren. Bei gefärbten Flüssigkeiten destillirt man 20 cc, die mit 30—40 cc Wasser verdünnt wurden, durch einen langen Kühler in ein 100 cc-Kölbchen, das je nach dem vermutheten Aldehydgehalt 5, 10 oder 15 cc  $\text{SO}_2$ -Lösung enthält, möglichst weit ab, füllt mit Wasser auf 100 cc auf und verfährt nach achtstündigem Stehen wie oben. Die  $\text{SO}_2$ -Lösung wird durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in Wasser bereitet und gegen Jod eingestellt.

Zur Festlegung des Begriffes *Branntwein* im Gegensatz zu den der Schanksteuer nicht unterliegenden Kunstweinen wird von B. Fischer <sup>1)</sup> folgende Definition vorgeschlagen:

Getränke, welche wie der Cyder und Kunstwein lediglich destillirten Alkohol enthalten, sind als Branntwein zu behandeln, wenn der Alkoholgehalt 12 Volumprocent überschreitet.

Ueber die *Veränderungen der Branntweine beim Altwerden*; von X. Rocques <sup>2)</sup>. Beim Altwerden des Branntweins findet eine beträchtliche Zunahme an fremden flüchtigen Stoffen, wie auch an Oxydationsproducten (Aldehyden und Säuren) statt. Durch die beim Altwerden eines Branntweins zugleich eintretende Concentration wird auch das Verhältniss der höheren Alkohole und Aether erhöht; auch das Verhältniss der höheren Alkohole zu den Estern erfährt eine Erhöhung. Die Gesamtmenge der im Aethylalkohol enthaltenen fremden flüchtigen Stoffe ist dieselbe bei altem wie bei jungem Branntwein; Verf. beobachtete eine Zunahme der Oxydationsproducte, gleichzeitig aber einen Verlust an Aethern und höheren Alkoholen.

*Analyse von Branntweinen; das Altern derselben*; von M. Lusson <sup>3)</sup>. Vor einiger Zeit haben Girard und Dupré mit Saglier Vorschriften veröffentlicht zur genauen Bestimmung der verschiedenen Unreinigkeiten, welche in jedem Alkohol vorkommen, nämlich der Säuren, Aldehyde, des Furfurols, der Aether, höheren Alkohol- und der Stickstoffsubstanzen. Verf. hat es unternommen, einige Original-Branntweine, Cognac und Kunstproducte nach diesen Vorschriften zu untersuchen. Die Ergebnisse haben nach zweifacher Richtung zu interessanten Thatsachen geführt, indem sie gestatten 1. die Reinheit eines Branntweins zu beurtheilen und 2. sein Alter annähernd zu schätzen. Für die Vergleichung der

1) Bericht des städt. Unters.-Amts der Stadt Breslau 1894/95.

2) Annal. Chim. anal. appliq. 1896, 385.

3) Moniteur scientifique, Tome X, 1896, S. 785.

Resultate sind die Bestimmungen des Stickstoffs als Ammoniak und der Pyridinbasen nur von secundärem Interesse, sie können daher vernachlässigt werden; wichtig ist aber die genaue Bestimmung der anderen Unreinigkeiten. Die Summen der gefundenen Verunreinigungen, ausgedrückt in mg, welche in 100 cc Alkohol von 100 Volumenprocenten enthalten sind, wird als „Unreinigkeits-Coëfficient“ bezeichnet. Bei den vom Verf. mitgetheilten Analysen liegen die Unreinigkeits-Coëfficienten alle über 340; Girard und Dupré geben für einen noch nicht 1 Jahr alten Armagnac 340,9 an. Der Werth eines Branntweins hängt aber vor allen Dingen von seinem Alter ab. Es genügt daher nicht, bei der Beurtheilung von Branntweinen nur den Unreinigkeits-Coëfficienten zu berücksichtigen. Bei genauerer Betrachtung der vom Verf. erhaltenen Untersuchungsergebnisse sehen wir, dass die Verunreinigungen in 2 Gruppen zerfallen: 1. die Producte der einfachen Oxydation, Säuren und Aldehyde; 2. in die Aether, höheren Alkohole und das Furfurol, welches immer in geringer Menge vorhanden ist. Die Producte der Oxydation werden sich aber mit dem Alter vermehren, während das Verhältniss der Aether und höheren Alkohole sehr wenig variirt. Hier ergibt sich, dass sich das Verhältniss der Oxydationsproducte zu den gesammten Verunreinigungen mit dem Alter eines Branntweins steigern muss, es muss also das Alter und folglich auch die Güte eines Branntweins zu schätzen gestatten. Verf. giebt der Summe von Säuren und Aldehyden, welche in 100 Theilen der gesammten Verunreinigungen enthalten sind, den Namen „Oxydations-Coëfficient“. Der Oxydations-Coëfficient steigt allmählich und regelmässig mit dem Alter, ohne allerdings diesem proportional zu sein. In den vorliegenden Untersuchungen schwankt dieser Coëfficient bei jungen Branntweinen zwischen 11 und 15, vermehrt sich in den ersten Jahren schneller, dann langsamer, ohne die Zahl 36 bei abgelagerten Branntweinen zu überschreiten. Der Oxydations-Coëfficient ist aber nicht allein für die Schätzung des Alters eines Branntweins von Wichtigkeit, sondern auch für die Beurtheilung der mit Alkohol verschnittenen Branntweine sowie der durch Destillation von Wein mit Alkohol oder den bei der Weindestillation erhaltenen Rückständen mit Alkohol erhaltenen Producte. Die Zugabe von einfachem frischem Alkohol lässt sich durch Verringerung der Unreinigkeits-Coëfficienten erkennen ohne Vermehrung der Oxydations-Coëfficienten. In den anderen Fällen steigt der Oxydations-Coëfficient in dem Maasse, wie der Unreinigkeits-Coëfficient sinkt und überschreitet bedeutend die bei sehr alten Branntweinen gefundene Grenze, wie die vom Verf. mitgetheilten Analysen zeigen. Nun kann aber durch die Vermehrung der Acidität beim Lagern einer Mischung von Branntwein und Alkohol die Summe der Verunreinigungen bis auf 340 steigen und so eine Fälschung verdeckt werden. Wir sind daher genöthigt, nur die Verunreinigungen in Betracht zu ziehen, welche durch das Alter kaum vermehrt werden, es sind dies, wie schon oben

gesagt wurde, die Aether, höheren Alkohole und das Furfurol. Die Summe dieser Unreinigkeiten ist bei allen vom Verf. untersuchten Originalproben — 300 oder über 300. Er bezeichnet sie als die Summe von Alkohol-Aether und schlägt vor, als Minimum für diese Summe die Zahl 250 zu setzen. — Vom hygienischen Standpunkt aus kann Verf. die künstlich hergestellten Branntweine, wenn sie mit reinem Alkohol bereitet worden sind, nicht als schädlich betrachten. Die Untersuchung gewöhnlicher Alkohole — nicht erster Marken — gab folgende Resultate: Alkohol 95,1 bezw. 96,5 %, Säuren 7,5—7,5, Aldehyde in beiden Spuren, Furfurol 0,07 bis 0,1, Aether 22,8—14,1, höhere Alkohole waren nicht vorhanden. Hieraus berechnen sich die Unreinigkeits-Coëfficienten 30,37 und 21,7. Diese Alkohole sind also wenigstens zehnmal reiner als echter Branntwein. Bei den Likören, welche ein sehr ausgesprochenes Aroma haben, kann viel eher ein geringwerthiger Alkohol zur Herstellung genommen werden. Aber hier sind den Essenzen und aromatischen Substanzen in erster Linie die traurigen Wirkungen auf den menschlichen Organismus zuzuschreiben, weniger den Unreinigkeiten des Alkohols.

Zur *Untersuchung von verfälschten Absinthsorten* empfehlen Nivière und Hubert <sup>1)</sup> folgende Untersuchungsmethoden.

**Farbstoffbestimmung:** Man verdampft 20 cc Absinth im Wasserbade, zieht den Rückstand so oft mit kleinen Mengen Chloroform aus, bis er farblos ist und nimmt ihn nach dem Trocknen mit Wasser auf. Ist die Lösung farblos, oder schwach gelb, so ist der Absinth nicht künstlich gefärbt; andernfalls würde die Lösung eine olivengrüne Färbung zeigen und nach der Sättigung mit Chlornatrium und Ausschüttelung mit Amylalkohol den letzteren schön blau färben.

**Bestimmung der durch Wasser gefällten Substanzen:** Man fügt zu 100 cc Absinth 300 cc Wasser und destillirt die Oele bei mässiger Wärme über: den Rückstand, der die Harze enthält, dampft man bis zur Sirupconsistenz ein, zieht ihn mit Chloroform aus, verdampft das Chloroform und wägt den Rückstand. Derselbe darf nicht mehr wie 0,5 g im Liter betragen.

Zum *Blausäuregehalt der Kirschwässer* schreibt Schumacher-Kopp <sup>2)</sup>: Nessler und Barth haben den Blausäuregehalt der Kirschwässer zu 3 bis 17 mg im Liter angegeben. Nach Birnbaum ist der Gehalt an Blausäure grossen Schwankungen unterworfen, die nicht allein ihren Grund in der Kirschsorte haben, sondern auch in der Art des Einmaischens der Kirschen mit den ganzen oder mehr oder weniger zertrümmerten Steinen. Endlich wurde behauptet, dass die Blausäure mit dem zunehmenden Alter des Kirschwässers zersetzt werde und schliesslich fast ganz verschwinde. Verfasser hat nun bei notorisch reinen Kirschwässern aus den Jahren 1865 und 1870 mit frisch bereiteter Guajakholzinctur selbst nach Zusatz von Kupfer nur eine ganz geringe, kaum bemerkbare Bläuung eintreten sehen; er kann also obige Beobachtung neuerdings bestätigen. (Es sei daran erinnert,

1) Monit. scientif. 1895, 566.

2) Chem. Ztg. 1896, Rep. 143; Pharm. Centralh. 1896, 471.

dass die Blausäure in den Kirschbranntweinen nur zum Theil in freiem Zustande vorhanden, zum Theil aber an einen organischen Bestandtheil derart gebunden ist, dass sie die directen Blausäure-reactionen, speciell die Guajakcupferprobe, nicht giebt. Verfasser hat also nur die Abwesenheit von freier Blausäure constatirt.

Die *Identität von Blausäure haltenden Getränken*, z. B. Kirschbranntwein, wird von den Brennern meist mittels Guajaktinctur nachgewiesen. Man darf übrigens ein Kirschwasser, welches mit Guajaktinctur keine Blaufärbung giebt, nicht ohne Weiteres als unecht betrachten, da diese charakteristische Färbung meist nur durch gleichzeitige Anwesenheit geringer Mengen Kupfer (aus der Destillirblase) bedingt wird <sup>1)</sup>.

Einige *Branntweeinproben* mussten von B. Fischer <sup>2)</sup> wegen eines 0,056 bis 0,1 % betragenden Gehaltes an Aluminiumsulfat (wasserfrei), der vermuthlich beim Klären hineingerathen war und auf den der eigenthümliche unangenehm zusammenziehende Geschmack aufmerksam gemacht hatte, als „verdorben“ bezeichnet werden.

*Cognacfabrikation in Frankreich* <sup>3)</sup>.

Die *Branntwein-, speciell Cognac-Industrie in Frankreich*; von C. B. <sup>4)</sup>.

Ueber *Rumfabrikation*; von Grey <sup>5)</sup>. Nach des Verf.'s Untersuchungen kommt das specifische Rum-Aroma durch Einwirkung des Kalkes auf die heissen zuckerhaltigen Lösungen zur Entwicklung; welches die einzelnen Vorgänge hierbei sind, welche Stoffe umgesetzt werden, welche Substanzen Träger des Aromas sind, ist noch unbekannt.

Die *Raki-Erzeugung in der Türkei* <sup>6)</sup>. Raki wird aus Weintreibern destillirt; der so gewonnene Branntwein erhält einen Zusatz vom Harze des Mastixbaumes.

#### Wasser.

W. P. Mason <sup>7)</sup> vertheidigt den Werth der *chemischen Untersuchung* des Trinkwassers gegen Missachtung von Seiten der Bakteriologen.

Auch Dupré <sup>8)</sup> tritt für die *chemische Wasseruntersuchung* ein, der er den Vorzug vor der bakteriologischen Untersuchung einräumt.

*Wasseranalyse für Sanitäts-Beamte*; von einem Sanitätsbeamten und städtischen Ingenieur <sup>9)</sup>. Chemische Analyse. Nach dem Verf. genügt eine qualitative Untersuchung, um festzustellen, ob ein Wasser sich zu Trinkzwecken eignet oder nicht. Die quantitative Analyse soll nur zur Bestimmung einer etwa vorhandenen specifischen Verunreinigung angewandt werden. Nur in gerichtlichem Streitfällen und bei Gutachten über eine

1) Pharm. Ztg. 1896, No. 2 u. 4.  
Amts Breslau 1894/95.

2) Jahresber. d. städt. Unters.  
3) D. Drogen- u. Farbwaarenhändl.; Beil. z.

Colonialw.-Ztg. Leipzig, 1896, No. 42.

4) Zeitschr. f. Nahr., Hyg. u.

Waarenk. 1896, 305.

5) Sugar Cane 1896, 28. 397.

6) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1895, 135.

7) Journ. Amer.

Chem. Soc. 1896, 166.

8) Hyg. Rundsch. 1895, 1121.

9) Sanitary Record 1896, 194.

öffentliche Wasserversorgung muss stets eine quantitative Untersuchung gefordert werden, welche dann einem Chemiker überwiesen werden muss (1). Es folgt sodann eine Anleitung für den Beamten — es sind offenbar hier nur Laien gemeint — zur Vornahme der zu obigen Zwecken anzustellenden qualitativen Analyse. Die Prüfung erstreckt sich auf Nachweis von Chlor, Salpetersäure, salpetrige Säure, Ammoniak, Blei, Zink und Kupfer.

Der *Farbstoff der natürlichen Wässer, sein Ursprung, seine Zusammensetzung und quantitative Messung*; von Ellen H. Richards und J. W. Elms<sup>1)</sup>. Die Verf. vermuthen, dass die braune Farbe der meisten Flüsse der Neu-Englandstaaten von den in den Flüssen vermodernden Laubblättern herrührt. Die Farbe ist nicht proportional dem Reductionsvermögen des Wassers für Permanganatlösung. Die colorimetrische Bestimmung der Färbung geschieht am besten mit Hülfe des Lovibond'schen Tintometers.

*Messung der Farben natürlicher Wässer*; von Allen Hagen<sup>2)</sup>. Verf. schlug vor einigen Jahren ein anderes colorimetrisches Vergleichsverfahren vor, das auf der Anwendung von Platin- und Cobalt-Lösungen von bekannter Concentration beruht. Als Maassstab diente die Menge Pt, ausgedrückt in 10000 Theilen der Lösung. Der Gehalt von Co:Pt verhalte sich wie 1:2. Verf. vertheidigt seine Methode gegenüber den Einsprüchen anderer amerikanischer Chemiker als einfachste und sicherste zur Farbenmessung des Wassers.

*Zur Trockensubstanz-Bestimmung in Wässern*; von Eberhard<sup>3)</sup>. Um den Uebelstand zu beseitigen, der bei der Wägung in offenen Schalen befindlicher Trockenrückstände durch Wasseranziehung stattfindet, schlägt Verf. vor, die Schalen in leichte Glasdosen einzuschliessen und mit diesen zur Wägung zu bringen.

*Zur Bestimmung des Kalks im Wasser* empfiehlt Ad. Jolles<sup>4)</sup> die bekannte Hempel'sche Methode (Bestimmung des Kalks durch Titration der an ihn gebundenen Oxalsäure mittels Permanganatlösung). 250 cc Wasser werden eingedampft, — die Kieselsäure in solchen Fällen, wo sie bestimmt wird, abgeschieden, — dann filtrirt, mit Ammoniak event. vorhandenes Eisen und Thonerde gefällt, das Filtrat mit Chlorammonium versetzt und der Kalk in der Siedehitze mit Ammoniumoxalat gefällt. Der Niederschlag wird auf einem Faltenfilter mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf sammt Filter in das frühere Gefäss zurückgebracht, mit Schwefelsäure angesäuert und die auf etwa 60° erwärmte Flüssigkeit mit einer  $\frac{1}{10}$  Normal-Kalium-Permanganatlösung titirt.

*Zur Untersuchung des Trinkwassers auf organische Substanzen* schlägt Alessandri<sup>5)</sup> vor, den Titer der übermangansauren Kaliumlösung nicht auf Oxalsäure (5 Moleküle Oxalsäure auf 2 Moleküle übermangansaures Kalium), sondern, als für die Praxis

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 18. 68.

2) ebenda 10. 264.

3) Chem. Ztg. 1896, 480.

4) Forschungsber. 1895.

5) Selmi III, 8 bis 9.

viel einfacher, auf das Procent organischer Substanz zu stellen. Verfasser bereitet zu diesem Zwecke Lösungen von 0,210 g übermangansauerm Kalium und 0,40 g Oxalsäure in je 1000 cc Wasser. Da der Titer der Chamäleonlösung so gestellt ist, dass ein Liter ein Gramm organischer Substanz (auf Oxalsäure berechnet) zu oxydiren im Stande ist, so wird jeder Cubikcentimeter der Chamäleonlösung 0,001 g organischer Substanz angeben.

Die Ursache der Differenzen bei Bestimmung der organischen Stoffe im Wasser nach den verschiedenen Methoden ist nach W. Skupewski<sup>1)</sup> lediglich nur in der ungleichen oxydirenden Wirkung des Kaliumpermanganats, die selbiges einmal in alkalischer und dann in saurer Lösung bewirkt, zu suchen. Verf. empfiehlt demzufolge nachstehenden Analysengang:

Mit 2 cc Natronlauge (2 + 1) werden 100 cc Wasser alkalisch gemacht, überschüssige ca. 40 bis 50 cc Permanganatlösung (0,33 g im Liter) hinzugefügt und die gemischten Flüssigkeiten 20 Minuten im Sieden erhalten. Man giebt jetzt 6 cc verdünnte Schwefelsäure (1 + 2) dazu, kocht wiederum 15 bis 20 Minuten lang, kühlt auf 50 bis 60° C. ab, lässt Oxalsäurelösung von der üblichen Stärke hinzufliessen, bis völlige Entfärbung eingetreten und titirt mit Permanganatlösung die überschüssige Oxalsäure zurück. Setzt man nochmals Permanganat hinzu, kocht 15 bis 20 Minuten und titirt mit Oxalsäure wieder zurück, so müssen die erhaltenen Zahlen einander conform sein. Bei einem Wasser mit hohem Gehalte an organischen Stoffen ist eine vorgängige Verdünnung mit 50 % destillirten Wassers empfehlenswerth. Sauerstoffverluste konnte Verfasser, wenn reine, verdünnte Kaliumpermanganatlösungen angewandt wurden, nicht constatiren.

Zur Werthbestimmung und Titerstellung der Chamäleonlösung; von E. Riegler<sup>2)</sup>. Verf. setzt der Oxalsäurelösung, die er zur Titerstellung des Chamäleons benutzt, 5 % concentrirte Schwefelsäure zu, und erreicht dadurch eine grössere Beständigkeit bezw. Halbarkeit derselben.

D'Huart<sup>3)</sup> berichtet über die Rolle der *Dialyse der in tellurischen Wässern enthaltenen Mineralien*. Aus seinen Untersuchungen zieht er folgende Schlüsse:

1. Die krystallisirbaren Nitate können mittels der Dialyse durch die undurchdringlichen Thonerdeschichten in die tiefen unterirdischen Wässer durchdringen. 2. Die Gegenwart der Nitate in einem zur Ernährung bestimmten Wasser kann für die Bestimmung des hygienischen Werthes des Wassers von keiner Wichtigkeit sein, wenn man die unmittelbaren Produkte der organischen Zersetzung, nämlich Ammoniak und salpetrige Säure im Wasser nicht vorfindet. 3. Die Grenzzahlen für das Maximum von Salpetersäure in einem Wasser liefern keinen Beweisgrund. Was für die Nitate der Fall ist, soll auch für alle krystallisirbaren Producte gelten, welche in tellurischen Wässern gefunden werden, z. B. für Chloride.

Ein in wenigen Minuten ausführbares Verfahren von J. Barnes<sup>4)</sup> zur Entfernung des Ammoniaks aus grösseren Wassermengen behufs Verwendung zur Nessler'schen Ammoniakprobe besteht darin, dass die vorhandenen Ammonverbindungen mit

1) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, Nr. 1. 2) Zeitschr. anal. Chem. 1896, XXXV, 522. 3) Chemiker-Ztg. 1896, 339.  
4) Journ. Soc. Chem. Ind. 1896, 254.

Natriumhypobromid zersetzt werden, unzersetzte Spuren des letzteren werden durch Zusatz von Jodkalium entfernt. Man verfährt wie folgt:

1 oder 2 Liter destillirtes Wasser werden in eine Stöpselflasche gebracht und ein wenig Bromdampf dazu fliessen gelassen. Nach dem Umschütteln muss eben bemerkbare Färbung eingetreten sein, und ein Tropfen des Wassers muss Jodkaliumstärkepapier bläuen. Man fügt nun 1 Tropfen starke Natronlauge zu, schüttelt um und lässt 10 Minuten stehen. Dann werden 1 oder 2 Tropfen Jodkaliumlösung zugesetzt, worauf das Wasser ammoniakfrei und zur Nessler'schen Prüfung geeignet gefunden werden wird.

Zur Frage des von Liechti<sup>1)</sup> beobachteten *Ammoniakgehaltes der Korkstöpsel* äusserte sich auch das chemische Laboratorium der Stadt Zürich. Dass der wässerige Auszug von Korkstöpseln und dessen Destillat mit Nessler'schem Reagens öfters Ammoniakreaction geben, wurde dort häufiger beobachtet. Es werden daher alle bei der Destillation des Wassers, wie sie bei der Ammoniakbestimmung ausgeführt wird, benutzten Korken mindestens zwei Stunden in kochendem Wasser gehalten. Mit Rücksicht auf jene Ammoniakreaction fasste auch der Verein schweiz. anal. Chemiker den Beschluss, dass Korkstopfen, die bei der Versendung von Trinkwasserproben benutzt würden, vorher gut auszukochen seien. Im Uebrigen ist es zweifelhaft, ob man es bei der Reaction mit Ammoniak oder mit Tannin zu thun hat, denn auch dieses reagirt auf Nessler's Reagens in gleicher Weise ein, und destillirt, wie Versuche zeigten, mit heissen Wasserdämpfen in geringen Mengen über.

Die Beobachtungen Salzmann's, wonach ein selbst ziemlich erheblicher Eisengehalt eines Wassers keine sofortige Blaufärbung einer Jodzinkstärkelösung bedingt, sondern dass solche erst etwa in einer Stunde oder später eintritt, dass somit in der Regel ein etwaiger Eisengehalt eines Wassers bei der *Reaction auf salpetrige Säure* nicht stören kann, bestätigt P. Soltsien<sup>2)</sup>, fügt jedoch ausdrücklich hinzu, dass, wenn in dem gleichen Falle statt Jodzinkstärkelösung, die nur wegen ihrer geringeren Haltbarkeit nicht empfohlene Jodkaliumstärkelösung verwendet wird, die Blaufärbung derselben ebenso schnell eintritt, als wenn salpetrige Säure vorhanden wäre. Bei Anwendung von Jodkalium zum Nachweise salpetriger Säure ist also auf vorherige Beseitigung etwa vorhandenen Eisens Gewicht zu legen.

Die *Untersuchung des Wassers auf Nitrite mittels Jodkalium und Stärkekleister* hält A. Gawalowski<sup>3)</sup> nur dann für sehr verlässlich und empfindlich, sobald alle Kautelen beobachtet, d. h. reinste Chemikalien und reinstes Wasser angewendet werden. Zum Ansäuern empfiehlt er Salzsäure, nicht Schwefelsäure, da diese nicht selten Spuren von schwefliger Säure enthält, durch

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. und Pharm. 1896, 2.

2) Pharm. Ztg. 1896, 280.  
No. 19.

3) Zeitschr. f. Nahr. Unters. 1896,



welche unter Umständen eine nur schwach auftretende Jodstärke-reaction gemindert oder ganz aufgehoben werden kann. Den Stärkekleister bereitet er stets frisch, wobei er die Beobachtung machte, dass eine Tags zuvor gewaschene und erst am nächsten Tag verkleisterte Stärke, selbst an sehr kühlem Orte aufbewahrt, einen Kleister gab, welcher auch in notorisch reinen, salpetrig-säurefreien Flüssigkeiten und Wässern eine schwach violette bis bläuliche Färbung zeigt, wesshalb diese Art von Kleisterbereitung unzulässig erscheint.

Zum *Nachweis von Nitriten im Trinkwasser* lieferten A. H. Gill und H. A. Richardson<sup>1)</sup> einen Beitrag. Bei der Prüfung von Moorwässern auf salpetrige Säure wurde nach der Trommendorff'schen Jodzinkstärke-Methode keine Blaufärbung erhalten, während bei Anwendung der Griess'schen  $\alpha$ -Naphtylaminprobe die Reaction auftrat, und zwar in einer Stärke, welche 0,001 Stickstoff in 100000 Theilen entsprach. Nach Entfärbung der Wasser mit Aluminiumhydroxyd stimmten die Ergebnisse überein, ein Zeichen, dass die Torfsubstanz die Bildung der Jodstärke beeinflusst. Auch bei der Griess'schen Methode erwies sich die Entfärbung insofern vortheilhaft als die rothe Farbe dann durch die Farbe des Wassers nicht beeinträchtigt wurde.

Zur *Bestimmung von Nitriten im Wasser* verwenden Barbet und Jaudrier<sup>2)</sup> an Stelle von salzsaurem Phenylendiamin Resorcin in folgender Weise:

In 2 cc des zu untersuchenden Wassers löst man 0,1 g Resorcin in einem Probirgläschen auf und schichtet 1 cc reine conc. Schwefelsäure vorsichtig darunter. An der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten entsteht dann eine Färbung, welche allmählich stärker wird. Man bewegt langsam hin und her, um die Temperatur nicht zu weit zu steigern, und vergleicht nach einer Stunde die gebildete Färbung mit denjenigen, welche man unter denselben Bedingungen mit Nitritlösungen von bekanntem Gehalt erhalten hat. Wasser, welches 1 Th. Natriumnitrit in 10000000 enthält, giebt noch eine sehr charakteristische rosa Färbung nach mehreren Stunden.

*Antipyrin als Reagens auf Nitrite* empfiehlt C. Schuyten<sup>3)</sup>. 5 cc einer 1 %igen Lösung von Antipyrin in 10 %iger Essigsäure versetzt man mit gleichen Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit. Innerhalb einer Minute tritt Grünfärbung ein und ist wahrzunehmen bis auf  $\frac{1}{20000}$  Nitrit; sie wird nach 24 Stunden nur wenig abgeschwächt. Nur oxydirende Substanzen, wie Eisenoxydsalze, wirken zerstörend ein, welche die grüne Färbung in eine gelbe umwandeln. Man kann die Farbenreaction zur colorimetrischen Bestimmung des Nitritgehaltes z. B. von Trinkwasser verwenden, indem man Typenlösungen anwendet, die zwischen  $\frac{1}{1000}$  und  $\frac{1}{10000}$  Nitritgehalt sich bewegen.

P. C. Plugge<sup>4)</sup> bemerkt, dass die von Denigés<sup>5)</sup> angege-

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1896, 21.

1896, 248. No. 6.  
Apoth. Ztg. 1896, 280.

3) Chem. Ztg. 1896, 722.

2) Journ. de Pharm.

4) Pharm. Cen-

5) Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux;

bene neue *Reaction auf salpetrige Säure*, welche darauf beruht, dass eine Lösung, die neben Phenol ein Quecksilbersalz enthält, durch geringe Spuren von salpetriger Säure beim Kochen roth gefärbt wird, von ihm bereits 1875 veröffentlicht worden ist.

Eine gleiche Mittheilung machte K. Gorter<sup>1)</sup>.

Alexandrini und Guassini<sup>2)</sup> empfehlen zum *Nachweis von Nitraten im Wasser* folgendes Verfahren:

Einige Cubikcentimeter des zu untersuchenden Wassers werden eingedampft, und zu dem noch warmen Rückstand werden sechs bis sieben Tropfen einer Lösung gesetzt, dargestellt aus concentrirter reiner Chlorwasserstoffsäure, der so viel Carbonsäure zugesetzt ist, als gelöst wird. Wenn dieses Gemisch nöthigenfalls etwas erwärmt wird, so wird sich auch eine sehr geringe Spur von Nitrat durch das Auftreten einer mehr oder weniger starken rothvioletten Farbe verrathen. Will man die Reaction weiter verfolgen und eleganter machen, so kann man zu der violetten Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak zusetzen, die sofort eine smaragdgrüne Farbe entstehen lassen. Die violette Färbung tritt noch auf bei einem Gehalt von 0,00018  $N_2O_5$ , die grüne bei noch geringeren Mengen.

Ueber das *Vorkommen von Jod im Wasser*; von M. F. Lecco<sup>3)</sup>. Der Nachweis mit salpetriger Säure und Schwefelkohlenstoff ist so scharf, dass Jod selbst noch in Wässern, welche weniger als 0,1 mg im Liter enthalten, ohne weiteres Eindampfen nachgewiesen und sogar colorimetrisch bestimmt werden kann. Verf. hat den Jodgehalt verschiedener Mineralwässer bestimmt und gefunden, dass die Angaben der früheren Analysen meist viel zu hoch sind. Verf. hat dabei beobachtet, dass nicht das Wasser mit dem höchsten Chlorgehalte, sondern dasjenige mit dem höchsten Eisengehalte die grösste Jodmenge aufwies. Am Schluss regt der Verf. die Frage nach der hygienischen Bedeutung des Jodgehaltes im Trinkwasser an.

Die *Ermittelung kleiner Mengen Blei in Trinkwässern* wird nach N. Antony und T. Benelli<sup>4)</sup> wie folgt ausgeführt:

In einer genügenden Menge des zu prüfenden Wassers (4 Liter oder mehr) wird auf jeden Liter Wasser  $\frac{1}{2}$  g Quecksilberchlorid aufgelöst; in die kalte Flüssigkeit wird dann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Auch die geringsten, nicht direct mit Schwefelwasserstoff auffindbaren Mengen Blei werden vom Quecksilbersulfid mitgerissen und niedergeschlagen. Um das Absetzen des Niederschlags zu beschleunigen und zu vervollständigen, versetzt man die Flüssigkeit mit Ammonchlorid (etwa 5 g auf den Liter) und schüttelt stark. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und endlich geglüht, um das Quecksilbersulfid zu verjagen. Der etwa zurückgebliebene Rückstand enthält das Blei, das mittels Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und als solches gewogen werden kann.

*Untersuchungen von in Berührung mit Blei gebliebenem Wasser*; von N. Antony und T. Benelli<sup>5)</sup>. Das Lösungsvermögen war immer grösser für reines, als für mit Natriumchlorid oder Natriumsulfat versetztes Wasser, es war das grösste für das Wasser,

1) Apoth. Ztg. 1896.

2) Bollet. chim. pharm. 1895, 490.

3) Zeitschr. f. anal. Chem. 1896, 398.  
1896, 218.

4) Gazz. chim. ital.

5) ebenda 275.

welches durch Schütteln mit Luft gesättigt worden war, es war kleiner bei dem ununterbrochen von Luft durchströmten Wasser und noch kleiner bei demjenigen, durch welches Kohlendioxyd und Luft geleitet wurde. Durch die Anwesenheit von Sulfaten und noch mehr durch diejenige von Chloriden wurde das Lösungsvermögen vermindert. Die Mengen des gefundenen Bleies sind immer kleiner, wenn die Flüssigkeiten vor der Bestimmung abfiltrirt werden, wahrscheinlich weil das Blei sich zum Theil in den Flüssigkeiten in einer Verbindung befindet, welche leicht von dem Filtrirpapier fixirt wird.

Bei der Benutzung der oben angegebenen Methode zur *quantitativen Bestimmung von Blei* ergibt sich, dass der aus grossen Mengen von Wasser erhaltene Niederschlag neben dem Bleisulfat auch  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält. N. Antony und T. Benelli<sup>1)</sup> wägen daher den gesammten Niederschlag, lösen das Bleisulfat in Ammoniumtartrat und wägen dann den Rückstand.

Da bei der Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Salpetersäure das Blei in unlösliches Sulfat übergeführt wird und in Folge dessen im Filtrate durch Kaliumbichromat nicht nachweisbar ist, übergiesst Wefers-Bettink<sup>2)</sup> den in Salpetersäure unlöslichen Theil des Rückstandes mit Natriumacetat-Lösung. Das Blei geht dabei leicht in Lösung und lässt sich durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nachweisen. Der Niederschlag von Bleichromat muss in möglichst wenig Kalilauge gelöst werden, da sonst das Chromat beim Ansäuern mit Essigsäure nicht wieder ausfällt.

*Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung minimaler Bleimengen in Wasser* wird von J. C. Berntrop<sup>3)</sup> das zu untersuchende Wasser mit einer genügenden Menge Natriumphosphat versetzt, tüchtig geschüttelt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Hierbei wird, zugleich mit den Calcium- und Magnesiumsalzen, jede Spur von Bleiverbindungen gefällt. Nach dem Abhebern der überstehenden Flüssigkeit wird der Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt und in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird zur Verdampfung des Säureüberschusses auf dem Wasserbade eingeengt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag wird aufs Neue in Salpetersäure gelöst, und in dieser Lösung das Blei mit den gewöhnlichen Reagentien (Schwefelsäure, Kaliumchromat, Jodkalium) erkannt bzw. bestimmt. Ist die Bleimenge so gering, dass mit Schwefelwasserstoff nur eine Färbung auftritt, so kann man sie colorimetrisch bestimmen. Wenn gleichzeitig andere Schwermetalle wie Kupfer, Zinn etc. anwesend sind, so befinden sich diese ebenfalls im Phosphatniederschlage und sind darin zu bestimmen. Liegen Wasserproben vor, welche besonders weich sind, so empfiehlt es sich, erst etwas Chlorcalciumlösung zuzusetzen.

1) Gaz. chim ital. 26. 194.

3) Chem. Ztg. 1896, 1020.

2) Nederl. Tijdschr. Pharm. 8. 303.

Den *Nachweis von Blei und Kupfer im Trinkwasser* führt C. Guldensteeden-Egeling<sup>1)</sup> folgendermaassen:

1 Liter Wasser wird mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dann wird mit Salpetersäure ausgekochtes Talkum (1 bis 2 g) zugesetzt und kräftig umgeschüttelt. Den Niederschlag sammelt man nach dem Absitzen in einem mit Watte verschlossenen Trichter, übergiesst ihn mit wenig warmer Salpetersäure und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der verbleibende Rückstand wird in 1 bis 2 Tropfen Wasser gelöst. Ein Theil der Lösung wird mit etwas Salzsäure auf ein blankes Eisenblech gebracht (Prüfung auf Kupfer), den anderen Theil prüft man auf dem Uhrglase mit etwas Essigsäure und Kaliumbichromat auf Blei. Den Rest der Lösung untersucht man nach Jaworowski auf Kupfer, indem man denselben in ein kleines Reagensglas spült, 1 bis 2 Tropfen Ammoniak und eine Spur Phenol zufügt; bei Anwesenheit von Kupfer tritt nach einigen Stunden eine blaue, allmählich blaugrün werdende Färbung auf. Ist die Reaction auf Blei mit Kaliumbichromat in Folge mitgerissenen Talkums oder der Bildung von Bleisulfat undeutlich, so dampft man den Rest der Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure ein, verdünnt mit wenig Wasser, filtrirt durch ein kleines Filter, übergiesst dies mit einigen Tropfen Ammoniacetat und prüft nun das Filtrat mit Kaliumbichromat.

Nach G. W. Chlopin<sup>2)</sup> ist das von Winkler vorgeschlagene Verfahren für die *Bestimmung von Sauerstoff im Trinkwasser* vollkommen brauchbar. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Zahlen wichen durchschnittlich nur um 0,21 % Sauerstoff von denjenigen ab, welche die von R. Bunsen angegebene gasometrische Methode lieferte. Nur bei Wässern mit grossem Gehalt an Bicarbonaten können Fehler entstehen, weil das gebildete  $MnCO_3$  sich durch den Sauerstoff des Wassers schwer oxydirt; man muss deshalb bei einem Wasser, dessen Bestandtheile nicht bekannt sind, mehrere Bestimmungen gleichzeitig mit verschiedenen Mengen concentrirter Lösung ausführen.

Zur *Bestimmung von Sauerstoff im Wasser* giebt Romijn<sup>3)</sup> eine Methode an. Giesst man in Wasser eine Lösung von 1 Mol. Manganchlorür, hierauf 2 Mol. Seignettesalz und Natronlauge im Ueberschusse, so erhält man sofort eine klare Lösung, welche sich durch Absorption von Sauerstoff bald bräunt. Bei einem Ueberschusse von Manganoxydul ist sämmtlicher in Wasser gelöster Sauerstoff in 10 Minuten gebunden und lässt sich, wie bekannt, durch Bestimmung des aus einer Jodkaliumlösung freigemachten Jods ermitteln.

Die *Bestimmung freier und gebundener Kohlensäure in kohlensauen Wässern* ergibt auf alkalimetrischem Wege sicherere und bequemere Resultate, als die Analyse des Abdampfdruckstandes und des gekochten Wassers einerseits, oder die gasvolumetrische Methode. M. G. Meillère<sup>4)</sup> hat zu dem Zweck ein Verfahren angegeben.

Ein zweckmässiges Verfahren zur *Bestimmung der Kohlen-*

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1896, April.

2) Arch. Hyg. 27. 18.

3) Rec. trav. chim des Pays-Bas 1896, 76; Chem. Ztg. Rep. 191.

4) Journ. de Pharm. et de Chim. 6. Ser. Tome III. 6; Apoth. Ztg. 1896.

säure in beliebiger Tiefe wenig zugänglicher Behälter von Säuerlingen; von St. Szcz. Zaleski<sup>1)</sup>).

Die Menge der im Wasser enthaltenen Luft; von J. M. C. Paton<sup>2)</sup>).

Ueber die Beschaffenheit des an Bord von Seedampfschiffen dargestellten destillirten Wassers; von F. Lüdtke<sup>3)</sup>).

Eine Enteisungsmethode für Röhrenbrunnen und fertige Kesselbrunnen; von A. Lübbert<sup>4)</sup>. Verf. hat das von ihm beschriebene Enteisungsverfahren für Kesselbrunnen neuerdings für abyssinische Brunnen verwendbar gemacht und dabei den früher verwendeten Aetzkalk durch dreibasisch phosphorsauren Kalk ersetzt. Die Enteisung vollzog sich mit diesem Körper mit erstaunlicher Schnelligkeit. Ein Papierfilter, dessen Poren mit dreibasisch phosphorsaurem Kalk verschlemmt waren, liess gelöstes Eisen in das Filtrat nicht übergehen, und das gleiche Präparat, im Filterkasten zwischen Kies geschüttet, lieferte am Ueberlauf ein eisenfreies Wasser. Die völlige Harmlosigkeit und der geringe Preis des Präparates dürften dasselbe zur Einführung in die Praxis empfehlen.

Die Desinfection der Schachtbrunnen mit chemischen Mitteln (Kalk, Schwefelsäure) ist nach M. Neisser<sup>5)</sup> unzuverlässig, weil sich die schädlichen Keime in Ritzen befinden können, wohin die genannten Mittel nicht gelangen können; dagegen ist die Desinfection durch Kochen des Brunneninhalts mittels Dampf sicher und schnell ausführbar. Bei der Untersuchung des Grundwassers auf Keimfreiheit muss man das Bohrloch in gleicher Weise mit Dampf behandeln.

Zur Erkennung unterirdischer Wasserläufe wurde nach Mittheilungen von C. Jehn<sup>6)</sup> Eosin ohne, dagegen Uraninkali (Fluorescinkali) der Höchster Farbwerke mit Erfolg angewendet.

Im November 1895 zeigte das Leitungswasser, welches das Tegeler Werk lieferte, einen fauligen Geschmack und hohen Ammoniakgehalt. Die Verunreinigung des Wassers war verursacht worden durch das massenhafte Absterben einer Wassermuschel (Dreysena oder Schafsklaue)<sup>7)</sup>.

Ueber die Zusammensetzung zweier Absätze aus Wasserleitungsröhren; von J. A. und E. W. Voelker<sup>8)</sup>. Durch Einwirkung von weichem Wasser auf galvanisch verzinkte Eisenröhren hatte sich in einem mit dem Heisswasserapparat in Verbindung stehenden Rohre ein dieses fast versperrender weisser Absatz von nachstehender Zusammensetzung:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,56,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,59, Bas.  $\text{ZnCO}_3$  64,32,  $\text{ZnO}$  21,96,  $\text{SiO}_2$  4,07 %, gebildet. — Durch Einwirkung eines stark gypshaltigen und an organischen Stoffen reichen Wassers hatten sich im Standrohr und auf der Pumpstange dunkle Absätze gebildet, welche bemerkenswerthe Mengen von freiem Schwefel enthielten.

*Einige Bemerkungen über Grundwasser und Oberflächenwasser;*

1) Chem. Ztg. 1896, 663.

2) Journ. Soc. Chem. Ind. XV. 409.

3) Ztschr. Hyg. 1896, 499.

4) Zeitschr. f. Hyg. 1896, 398.

5) Hyg. Rundsch. 1896, 625.

6) Apoth. Ztg. 1896.

7) Hygien. Rundschau 1896, 1096.

8) Analyst. 21. 169.

von A. Roechling<sup>1)</sup>. Verf. bespricht die Möglichkeiten der Verseuchung genannter Wässer mit pathogenen Keimen und kommt zu dem Schluss, dass die Frage, ob Grund- oder Oberflächenwasser, sich nicht allgemein, sondern nur von Fall zu Fall entscheiden lässt.

*Das Grundwasser der Stadt Breslau; von F. Harazim<sup>2)</sup>.*

*Ueber die Beziehungen zwischen Flusswasser und Grundwasser nebst kritischen Bemerkungen über die Leistungsfähigkeit der chemischen Trinkwasser-Analyse; von C. Flügge<sup>3)</sup>.* Verf. hält sein früher abgegebenes abfälliges Urtheil über den Werth der chemischen Wasseranalyse aufrecht.

*Gutachten über das zur Versorgung der Stadt Kottbus in Aussicht genommene Grundwasser; von Ohlmüller<sup>4)</sup>.*

*Das Wasserwerk der Stadt Graz vom hygienischen Standpunkte aus betrachtet; von H. Hammerl<sup>5)</sup>.* Die Untersuchung des Verf. hat gezeigt, wie bei der Beantwortung von Fragen der Art, wie es die vorliegende ist, beide Methoden, die chemische und die bakteriologische, sich gegenseitig ergänzen müssen. Die chemischen Befunde der verschiedenen Wasser erregten zuerst den Verdacht auf ein stattfindendes Eintreten von Murwasser in die Leitungsbrunnen und wiesen ein solches auch mit Gewissheit nach. Diese Thatsache festzustellen wäre die bakteriologische Methode nie im Stande gewesen. Als es sich jedoch weiter darum handelte, zu ermitteln, ob das Leitungswasser in den Schöpfstellen der Anlage durch Vermischung mit Flusswasser der Gefahr einer Infection Seitens der Mur ausgesetzt ist, da war nur die bakteriologische Methode im Stande, Aufschluss zu ertheilen. Sie wies mit aller Schärfe nach, dass trotz des Eindringens von Murwasser den Brunnen keine Infectionsgefahr droht, sondern dass auch in dieser Hinsicht das Leitungswasser als völlig einwandfrei zu betrachten ist.

*Die Ergebnisse der Betriebscontrole der städtischen Wasserfilteranlage in Pilsen.* Vom 1. Juli 1893 bis 31. December 1895. Vortrag, gehalten in der böhmischen chemischen Gesellschaft in Prag von Fr. Kundrat<sup>6)</sup>.

*Die Wasserversorgung der Stadt Lissabon; von H. Mastbaum<sup>7)</sup>.*

*Wasserversorgung von London<sup>8)</sup>.*

*Berättelse om Stockholms vattenlednings verksamhet.* 1894. (Stockholms Wasserleitung); von F. V. Hansen<sup>9)</sup>.

*Die Wasserversorgung von Lugano; von Vinassa<sup>10)</sup>.*

*Analysen von Riesel-, Quell-, Brunnen- und Mineralwässern von Wyoming* veröffentlichte E. E. Slosson<sup>11)</sup>.

*Gutachten, betreffend die Verunreinigung der Saale zwischen Halle und Barby; von Ohlmüller<sup>12)</sup>.*

1) Ges.-Ing. XIX. 325.  
S. 401.

2) Ztschr. f. Hyg. u. Infektrkh. B. XXII.

3) Ebenda 446.

4) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh. Amte

1895, XII. 412.

5) Arch. Hyg. 1896, 264.

6) Ztschr. Nahr. Hyg.

Waarenk. 1896, 65.

7) Ztschr. angew. Chemie 1896, 200.

8) Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1896, 72.

9) Stockholm 1895.

10) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896, 303.

11) Bullet. 24 of the Wyoming Exp. Station; Chem. Centralbl. 1896, I. 1175.

12) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895, XII. 285.

*Eigenthümliche Schwankungen im Salzgehalte der unteren Saale*; von H. Hellriegel<sup>1)</sup>. Diese Abhandlung bildet einen Anhang an die vorstehende; eine ausführlichere Besprechung gestattet der Raum nicht.

*Die Verunreinigung der Saale bei und in der Stadt Hof, ihre Ursachen und die Mittel zur Abhülfe*; von K. B. Lehmann<sup>2)</sup>.

*Das Wasser der Mosel und Seille bei Metz*; von M. Holz<sup>3)</sup>.

*Zur Verunreinigung des Kieler Hafens*. Vortrag, gehalten im Physiologischen Verein in Kiel; von B. Fischer<sup>4)</sup>.

*Zur chemischen Charakteristik des Wassers des Starnberger, Kochel-, Walchen-, Bader- und Eibsees*; von E. Strassner<sup>5)</sup>. Vor der Bestimmung der Kohlensäure in diesen Wässern wurde der Grad der Empfindlichkeit verschiedener Indicatoren gegenüber freier Kohlensäure festgestellt. Alkannin liefert keine genauen Zahlen; etwas besser eigneten sich Gallein und Haematoxylin, sobald man sich durch die in Folge der Bildung von Bicarbonat eintretende purpurviolette Farbe nicht täuschen lässt, sondern bis zum deutlichen Beginne der blauen Farbe Alkali zusetzt. Azolitmin und Lackmus geben immer ungenaue Resultate, ebenso Malvenauszug. Rosolsäure, Aurin und Corallin geben beständig zu niedere Werthe. Als der empfindlichste Indicator erwies sich Phenolphthalein, dem an Schärfe das Tropaeolin 000 fast gleich kommt.

*Die limnologische Untersuchung des Vierwaldstädter Sees*<sup>6)</sup>.

*Ueber die Mengen der Salpetersäure in den Wässern der Seine und ihrer Nebenflüsse*; von Th. Schloesing<sup>7)</sup>.

*Bestimmung der Salpetersäure im Wasser der Seine, Yonne und Marne während des letzten Hochwassers*; von Th. Schloesing<sup>8)</sup>.

*Die chemische Reinigung des Dniepr-Wassers*; von N. A. Bunge<sup>9)</sup>. Nach vorgenommenen Versuchen genügt zur Reinigung des Wassers ein Zusatz von 55.5 mg  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  pro 1 Liter. Verf. ist überhaupt der Meinung, dass die chemische Reinigung das Wasser viel besser von den organischen färbenden und suspendirten Substanzen, sowie von Mikroorganismen befreit als die Sandfilter, und in Bezug auf den Kostenpunct für die Reinigung grosser Wassermassen anwendbar ist.

*Bedeutung der Vegetation für die Selbstreinigung der Flüsse*; von B. Schorler<sup>10)</sup>.

*Die Aufgaben der Flussreinhaltung und deren Erfüllung vom hygienischen und sanitätpolizeilichen Standpuncte*; von W. Ambrosius<sup>11)</sup>.

*Beitrag zur Kenntniss der Flussverunreinigung durch anorganische Stoffe*; von Max Rubner<sup>12)</sup>. Verf. weist an der Elbe nach, dass auch gewaltige Ströme den anorganischen Verunreinigungen industrieller Bezirke zum Opfer fallen können. Die Elbe erhält in Böhmen und ihrem Oberlauf eine grosse Menge von Fabrikabwässern, namentlich aus Zuckerfabriken, ohne dass

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte 1895, XII. 310.

2) Gutachten, erstattet im Auftrage des Stadt-Magistrates 1896.

3) Arch. f. Hygiene, Bd. XXV, 309. 4) Münch. Med. Wochenschr. 1896, 111. 5) Forschungsber. 1896, 89. 6) Chem. Ztg. 1896, 817.

7) Compt. rend. 1896, 122. 699. 8) Ebenda 123. 919.

9) Zap. imp. russk. techn. obschtsch. 1896, 30. III. 95; d. Rep. Chem. Ztg. 1896, 182. 10) Abhandl. der Isis 1895; Pharm. Centralh. 1896, 833.

11) Dtsch. Vierteljschr. f. öffentl. Gesundheitspflege XXVIII. Heft 2.

12) Hyg. Rundsch. V. 925.

ihr Wasser die allgemeinen Eigenschaften eines Flusswassers einbüsst. Sie gelangt in ziemlich unveränderter Beschaffenheit bis Tochheim, einem Orte oberhalb der Saalemündung, unterhalb letzterer erfährt sie eine plötzliche nachtheilige Veränderung, die hauptsächlich die organischen Bestandtheile treffen.

Ein *Beitrag zur Kenntniss der Selbstreinigung der Flüsse*; von C. Mutschler<sup>1)</sup>. Verfasser studirte den *Einfluss der Abwässer Berns auf das Wasser der Aare* und fand, dass dieselben die Aare nur unbedeutend verunreinigen. Aus seinen Beobachtungen und Untersuchungen zieht er den Schluss, dass die Selbstreinigung eines Flusses, eine so grosse Rolle sie im Haushalte der Natur spielt, für praktische Zwecke weniger in Betracht kommt, da die Hauptfactoren der Reinigung, Sonne und Algen, ihre grösste Wirkung nur zeitweise entfalten. Die Frage, ob Fäkalien und Abfallstoffe einer Stadt in einen Fluss geleitet werden dürfen, ohne diesen zu verpesten und weiter unten liegenden Gemeinwesen Anlass zu Klagen zu geben, ist nur von dem Gesichtspuncte aus zu betrachten, in welchem Verhältniss die Abwässer der Stadt zur Menge des Flusswassers stehen. Auf die Selbstreinigung des Flusses darf nur dann Bezug genommen werden, wenn es sich für die weiter unten liegenden Flussanwohner und Entfernungen von 40, 50 und mehr Kilometern handelt. Nach v. Pettenkofer ist es gestattet, die Abwässer einer Stadt in einen Fluss zu leiten, wenn das Verhältniss derselben zum Flusswasser wie 1:15 ist. Von verschiedenen Seiten ist die Zahl als zu niedrig angegriffen worden, allein, wenn man auch 20 oder 25 annimmt, so darf sich Bern immer noch um das Fünffache vergrössern, bis es diese günstigere Zahl bei ausnahmsweise tiefstem Wasserstand erreicht. Da in einer möglichst schnellen und ausgiebigen Verdünnung das Ideal der Schwemmkanalisation zu suchen ist, so ist es vortheilhafter, wenn verschiedene Siele in angemessener Entfernung von einander in den Fluss münden, als wenn sämtliche Abwässer schliesslich nur in einem einzigen Kanal gesammelt in den Fluss eintreten.

Die *Reinigung von Wasser mittels metallischen Eisens*; von F. A. Anderson<sup>2)</sup>.

Zur *Untersuchung städtischer Canalwässer*; von Ferd. Fischer<sup>3)</sup>. Um die Schwankungen in der Zusammensetzung der Canalwässer festzustellen, hat Verf. an der Mündung der Göttinger Canalisation in Zwischenräumen von je 5 Minuten Proben entnommen und deren Gehalt an Chlor und den Permanganatverbrauch (mg im Liter) festgestellt. Selbst innerhalb 5 Minuten zeigten sich erhebliche Unterschiede. Es wurden weiter während 24 Stunden halbstündlich, Nachts stündlich, Proben entnommen und ausserdem auch geeignete Durchschnittsproben durch Mischen hergestellt. — Die bisher bekannten Analysen städtischer Ab-

1) Forschungsberichte 1896, 399.  
44. 267.

2) Journ. Soc. of. Arts 1896,

3) Ztschr. angew. Chem. 1896, 158.



wässer entsprechen durchweg Einzelproben, welche Vormittags oder Mittags entnommen waren, also zu einer Zeit, da die Canalwässer am stärksten verunreinigt sind. Es ist daher ganz unzulässig, aus der Gesamtmenge des Canalwassers und den jetzigen Analysen die Mengen der verunreinigenden Stoffe zu berechnen. Die Verunreinigung der Flüsse durch die städtischen Canalwässer ist zweifellos viel geringer, als bisher behauptet wurde. Aus der Mittheilung der Verfassers geht auch die Wichtigkeit der Probenentnahme hervor. Für den Fall, dass aus irgend einem Grunde zwei oder mehr Proben entnommen und zur Untersuchung an verschiedene Laboratorien geschickt werden sollen, ist es geboten, sämtliche Flaschen unmittelbar hintereinander resp. gleichzeitig zu füllen, da 5 Minuten oft schon gewaltige Unterschiede in der Zusammensetzung verursachen können.

*Beeinflussen die Rieselfelder die öffentliche Gesundheit?* Von Theodor Weyl<sup>1)</sup>. Gegenüber den vielen Angriffen hält Verf. trotz der noch vorhandenen Unvollkommenheiten das Rieselsystem für die beste Methode zur Beseitigung städtischer Abwässer.

*Wasserfiltration und Rieselwirthschaft;* von C. Fraenkel<sup>2)</sup>. Den Rieselfeldern wird u. a. der Vorwurf gemacht, dass sie sich hygienisch nicht bewährt hätten, sie sollen eine Gefahr für ihre nähere und entferntere Umgebung bilden. Weyl hat diese Bedenken zu entkräften versucht, seine Darstellungen haben aber theils Zustimmung, theils Widerspruch erfahren; jedenfalls kann man bei dem heutigen Stande der Dinge die Möglichkeit des Durchtritts von pathogenen Bakterien durch die Rieselfelder nicht abstreiten. Trotzdem müssen die letzteren aber immer noch als die vollkommenste Methode zur Beseitigung der Canaljauche angesehen werden. Die Erfolge der chemischen Behandlung mit Aetzkalk u. s. w. können wegen der hohen Betriebskosten und der sich anhäufenden Schlammengen nicht befriedigen, zumal auch wegen des unzulänglichen Zusatzes an Klärmitteln eine zuverlässige Desinfection der Jauche nicht erreicht wird. In ihrer jetzigen Verfassung hält Verf. diese Kläranlagen nur für Betriebe von geringerem Umfange brauchbar; er giebt dem System von Röckner und Rothe den Vorzug.

In einem Vortrage, gehalten im ärztlichen Verein zu Wiesbaden am 4. März 1896, hat G. Frank<sup>3)</sup> ein neues *Verfahren zur Reinigung städtischer Abwässer mittels Torf* angegeben. Der Torf wird hierbei luftfrei gemacht, in dem man ihn unter Wasser verreibt, bis er im Wasser untersinkt. Der so vorgerichtete Torf wurde in den von Frank angestellten Versuchen auf ein Sandfilter gebracht, wo er dieselbe Wirkung ausübt, wie die auf den Sandfiltern zur Wasserversorgung der Städte sich bildende Schlamm-schicht. Frank's im Kleinen angestellte Versuche ergaben ferner:

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1896, 26; Pharm. Centralh. 1896, 93.

2) Hyg. Rundsch. 1896, VI. 1.

3) Ebenda 841.

1. dass die Filtrationsfähigkeit des Torfes beständig genug ist, um einen gleichmässigen Betrieb zu ermöglichen;

2. dass die auf dem Torf abgelagerte Schmiere — übrigens ein vorzügliches Düngemittel — ohne üble Gerüche zu entwickeln aufbewahrt werden kann;

3. dass das vom Torffilter ablaufende Wasser bedeutend weniger schwebende Bestandtheile enthält als das zulaufende Wasser und nicht mehr in stinkende Fäulnis übergeht, also unbeanstandet in öffentliche Wasserläufe eingelassen werden kann.

*Die electrolytische Behandlung der Abwässer grosser Städte nach dem Verfahren von Hermite<sup>1)</sup>.*

*Klärung der Abwässer in Potsdam und Pankow<sup>2)</sup>.* Dieselbe erfolgt durch Zusatz von Kalkmilch, schwefelsaurer Thonerde, Infusorienerde und Magnesia.

*Die Ausführung der Hausentwässerung mit Rücksicht auf die hygienische Bedeutung der Kanalgase; von A. Unna<sup>3)</sup>.*

*Wasserversorgung und Entwässerung von Buenos-Ayres<sup>4)</sup>.*

*Die Entwässerungsanlagen auf der Allgemeinen deutschen Industrie-Ausstellung in Strassburg i. E. im Jahre 1895; von J. Ohlshausen<sup>5)</sup>.*

*Ueber die Reinigung von Sied- und Schmutzwässern durch Filter von Magneteisenstein; von W. Darley<sup>6)</sup>.*

*Ueber die Reinigung der Abwässer; von L. Gschwind<sup>7)</sup>.* Die besten chemischen Fällungsmittel sind schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und Kalk. Leider sind diese Mittel wegen ihres hohen Preises für die Abwasserreinigung zu kostspielig. Verf. weist nun darauf hin, dass ein Gemenge dieser Stoffe als Abfallproduct existirt und billig zu haben ist.

*Die Behandlung der Abwässer in den Vereinigten Staaten; von George W. Rafter und M. N. Baker<sup>8)</sup>.*

*Hebung von Abwässern in Grimsby mittels Pressluft nach System Adams<sup>9)</sup>.*

*Reinigung von Fabrik-Abwässern<sup>10)</sup>.* Der ungenannte Verf. beschreibt die Abwasser-Reinigungsanlage der Salford-Eisenwerke von Mather und Platt in Manchester und empfiehlt die Anlage überall dort, wo von der Regierung Reinigung der Spülwässer u. s. w. gefordert wird.

*Ueber die Behandlung von Siedwasser; von Douglas Galton<sup>11)</sup>.*

*Zur Frage der Reinigung von Siedwässern; von Benno Kohlmann<sup>12)</sup>.* In dieser Abhandlung wird auf die Mangelhaftigkeit der Rieselei hingewiesen und das Kalkklärverfahren eingehender besprochen.

*Betrachtungen zur Frage der Abwasserreinigung; von G. Grether<sup>13)</sup>.* In seiner ausführlichen, mit zahlreichen tabellari-schen Belegen versehenen Abhandlung beschäftigt sich Verfasser hauptsächlich mit der bakteriologischen Reinigung von Canal-wasser durch Kalk. Er findet, dass ein Vorthail für die desinfi-

1) Electrotechn. Zeitschr. 1895, 687; Pharm. Centralh. 1896, 143.

2) Ges. Ing. 1896, 391. 3) Centralbl. f. öff. Ges. Pf. 1896, 17. Jan.

4) Engineering 1895, 865. 5) Ges. Ing. 1896, 8.

6) Journ. of the Sanit. Inst. 1895; nach Chem. Centralbl. 1896, I. 938.

7) Journ. de la dist. franç.; nach Gesundh.-Ing. 1896, 389.

8) Engineering 1896; nach Chem. Centralbl. 1896, I. 1109.

9) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1896, 73.

10) Ind. and Iron. 1895, 19. 488. 11) Journ. Gaslight. 1895, 66. 1347; nach Chem. Ztg.

1896, XX. Rep. 18. 12) Forschungsber. 1896, 183.

13) Arch. Hyg. 1896, 189.

cirende Wirkung des Kalkes durch vorheriges Sedimentiren nicht zu bemerken ist. Hingegen lässt sich durch den fractionirten Zusatz des Kalkes zu Canalwasser die desinficirende Wirkung desselben steigern. Der Alkalescenzgrad des geklärten Wassers steigt nicht proportional dem Kalkzusatz; ein mit Kalk geklärtes Canalwasser kann, seiner chemischen Beschaffenheit nach, ohne Bedenken einem Flusslaufe zugeführt werden. In bakteriologischer Beziehung wird es indessen nie rein sein, da in der Praxis wohl selten eine so grosse Kalkmenge verwendet wird, dass eine vollständige Desinfection des Abwassers eintritt, ein ungenügend gereinigtes Wasser aber immer eine bedenkliche Beschaffenheit behält.

*Electrolytische Reinigung des Abwassers von zymotischen Giften;* von J. Hargreaves<sup>1)</sup>. Verf. schlägt vor, die Canalisationsanlagen der Städte durch elektrolytisch aus Kochsalz erzeugtes Chlor zu desinficiren, wodurch zugleich schädliche und übelriechende Gase zerstört, sowie Ratten und anderes Ungeziefer getödtet würden.

*Die Reinigung der Abwässer aus Gerbereien;* von Fl. Kretschmer<sup>2)</sup>. Anlässlich der Errichtung einer Gerberei in einer grösseren Stadt Böhmens an der Elbe erklärte der Oberste Sanitätsrath, dass die vom Landes-Sanitätsrathe vorgeschlagene von Gintl angegebene Reinigungsmethode der Abwässer den modernen Anschauungen und Erfahrungen in jeder Beziehung entspricht und dass sie bei der Neuanlage derartiger Fabriken die vollste Berücksichtigung zu finden hätte. Zur erfolgreichen Reinigung von Gerbereiabwässern sollen dieselben einer Fällung mit schwefelsaurer Thonerde unterworfen und 6—8 Stunden der Klärung überlassen werden; das geklärte Wasser wird durch eine Filterschicht aus gebrauchter Lohe (von 60—80 cm Höhe) zur Ableitung gebracht; auf diese Weise kommt die per Tag erhaltene Menge an Abfallwässern längstens bis zum folgenden Tage zum Abflusse. Jedes längere Aufstauen und Ruhenlassen ist für Gerbereiabwässer unbedingt zu verwerfen.

*Reinigen von Wasser.* Engl. Pat. 8256 für T. Royle in London. Die Reinigung geschieht durch Zusatz von Alkalimanganat oder -permanganat und Manganchlorür oder anderen Manganoxydsalzen; auf 10 000 Theile Wasser etwa 8 Theile einer 5 %igen Lösung von Permanganat und 3 Theile einer 10 %igen Manganchlörürlösung. Ausserdem kann ein Zusatz von Kalk zum Weichmachen des Wassers gemacht werden.

*Abwasserreinigung mit geschwefelter Schlammkohle.* D. R.-P. 88 504 für M. Friedrich und Glass in Leipzig.

*Vorrichtung zur Reinigung von Abwässern.* D. R.-P. 83 268 für W. D. Scott-Moncrieff in London.

*Reagentienvertheiler für Wasserreinigungsapparate.* D. R.-P. 83 310 für J. B. E. Delhotel in Paris.

*Vorrichtung zur Reinigung von Sandfiltern.* D. R.-P. 83 980 für J. Dege in Bremen.

*Filtrirwerk für einmalige und mehrmalige Filtration.* D. R.-P. 84 887 für E. Götze in Bremen.

1) Electrochem. Zeitschr. 3. 97.

2) Zeitschr. Nahr. Hyg. Waarenk. 1896, 319.

*Apparat zur mechanischen Absonderung von festen Stoffen aus Wasser.* D. R.-P. 85043 für A. Weickmann in München.

*Apparat zur Reinigung kalkhaltigen Wassers.* D. R.-P. 84660 für A. Dervaux, Brüssel. Die Vorrichtung bezweckt die Reinigung des Wassers durch Kochen mit einem Dampfstrom, der die Wassermasse durchdringt.

Nach kurzer abfälliger Kritik der Sand- und Kohlenfilter, wie der Methoden, die auf chemische Wirkung berechnet sind, beschrieb F. Breyer<sup>1)</sup> eine Verbesserung seines bekannten *Asbestfilters*.

Nach dem von Traube angegebenen Verfahren wird zur *Gewinnung von keimfreiem Wasser* demselben Chlorkalk zugesetzt und zwar 0,001 g Chlor auf 1 L.; Lode<sup>2)</sup> schlägt nun vor die dreissigfache Menge Chlor (0,03 im Liter) zu nehmen und ausserdem Citronensäure zuzusetzen. Man würde also die entsprechende Menge Chlorkalk lösen, die Citronensäure (auf 80 mg Chlor 0,25 g Citronensäure) nach und nach zusetzen und gut umrühren. Nach einiger Zeit giebt man nach und nach ein wenig Natriumsulfat zu und filtrirt das Wasser von der flockigen Trübung durch einen Flanellsack oder durch das in der österr. Armee eingeführte Kuhn'sche Asbestfilter.

*Wismutoxydul zur Reinigung von Wasser* bereitet Ad. Jaworowski<sup>3)</sup> durch Erwärmen einer Lösung von 3 g Ferrosulfat, 4 g Seignettesalz, 5 g Natriumhydrat in 40 g Wasser mit 1 g Wismutsubnitrat; nach dem Auswaschen mit Wasser hinterbleibt auf dem Filter das Wismutoxydul als schwarzbräunliches Pulver. Jaworowski verwendet dasselbe zur Beseitigung von Bromwasserstoffsäure, welche beim Behandeln bromhaltigen Wassers mit basischem Wismutsulfat sich bildet. Um Fluss- oder Brunnenwasser zu reinigen, setzt der genannte Chemiker demselben so viel gesättigtes Bromwasser zu, dass es nach  $\frac{1}{2}$  Stunde noch Bromgeruch aufweist; das Brom wird dann in obiger Weise entfernt.

van Overbeck de Meijer<sup>4)</sup> berichtet über die Arbeiten Baron Henri Tindals im technischen Laboratorium zu Ondshoorn, welche die *Sterilisation des Wassers durch Ozon* zum Ziele haben. Das Resultat dieser eingehend beschriebenen Arbeiten ist ein überraschend gutes. Der bakteriologische Befund wurde von van Ermenghem als ein durchaus befriedigender bezeichnet.

Johnston<sup>5)</sup> hat aus der Literatur die für 235 verschiedene Arten von *Wasserbakterien* bekannten Merkmale verglichen und seine Ansicht in nachstehenden Sätzen zusammen gefasst:

1. Die bisherigen Beschreibungen der Wasserbakterien genügen für eine Classification derselben in Gruppen nicht. Die Verschiedenheiten der Arten sind zum Nachtheile der ihnen gemeinsamen Eigenschaften zu sehr berücksichtigt worden.

2. Auf Merkmale, welche nach der blossen Beschreibung von Anderen nicht genügend verwerthet werden können, ist zu viel Rücksicht genommen worden; dagegen wurden solche Methoden, nach deren entweder positivem oder negativem Ausfall Schlüsse stets zulässig sind, bisher vielfach vernachlässigt.

3. Bei der Beschreibung neuer Arten sollte mehr als bisher nach einheitlichen Gesichtspunkten verfahren werden.

4. Zur Gruppierung sind einzelne, bestimmt ausgesprochene Eigenthümlichkeiten für einige wenige Arten werthvoller als zahlreiche kleinere Einzelheiten, doch sollten Glieder derselben Gruppe nicht ungebührlich von einander abweichen hinsichtlich geringerer Punkte. Die Verflüssigung der Gelatine sollte nicht als hinreichend wichtig betrachtet werden, um Arten, welche einander nahe verwandt sind, verschiedenen Gruppen zuzuweisen.

1) Ges. Ing. 1896, 90.

2) durch Apoth. Ztg. 1896.

3) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, No. 22.

4) Pharm. Weekbl. v. Ned. 1896, No. 43; Apoth. Ztg. 1896.

5) Nach Ctrbl. Bakt. Paras. XX. 453.

Ueber *Methoden, die Möglichkeit der Infection eines Wassers zu beurtheilen*; von Aug. Gaertner<sup>1)</sup>. Verf. kommt zu dem Schluss, dass für die Entscheidung, ob Infectionsmöglichkeit eines Wassers vorhanden ist, die chemische und bakteriologische Untersuchung allein unzureichend ist. Den Ausschlag geben vielmehr die örtlichen Verhältnisse, die Besichtigung und Beurtheilung der näheren oder entfernteren Umgebung, der Eindeckung, der Wände und der einzelnen Zuflüsse.

Ueber *mikroskopische Wasseranalyse*; von W. J. Dibdin<sup>2)</sup>. In dieser Arbeit erfährt zunächst die übliche Methode des Dekantirens der Wasserproben in Flaschen resp. Dekantircylindern eine abfällige Kritik, hervorgerufen durch den Umstand, dass sich häufig Substanzen an die Wände der Gefässe ansetzen, freischwimmende Körper aber nicht zum Sedimentiren gebracht werden. Das Verfahren, welches Verf. anwendet, gestattet es dagegen, die gesammte Menge der suspendirten Substanzen unter das Mikroskop zu bringen und zugleich deren Volumen in einem gegebenen Quantum Wasser zu bestimmen. Dibdin bedient sich dabei eines besonders präparirten, harten Filtrirpapiers, durch welches er das Wasser filtrirt, und einer Röhre — die er „Mikrofilter“ nennt — in der die gesammte suspendirte Substanz eines gegebenen Wasserquantums in einem einzigen Tropfen concentrirt werden kann, welcher dann unter das Mikroskop gebracht resp. zu Dauerpräparaten, Culturen etc. verwendet wird. Das Verfahren ist genau beschrieben.

*Gefässe zur Entnahme von Wasserproben für bakteriologische Zwecke* hat A. Bujard<sup>3)</sup> construiert.

Die *Wasserversorgung in Beziehung zu den Infectionskrankheiten*: von Gruber<sup>4)</sup>.

Von der *bakteriologischen Reinheit eines Trinkwassers*: von L. Richter<sup>5)</sup>.

Ueber den *Nachweis des Typhusbacillus und der Bakterien der Typhusgruppe im Wasser*; von A. Wasbutzki<sup>6)</sup>.

*Beitrag zur bakteriologischen Untersuchung des Wassers auf Colibakterien*; von Ed. von Freudenreich<sup>7)</sup>. Für die Praxis zieht der Verf. den Schluss, dass auch, wenn die bakteriologische Analyse eines Wassers auf die Feststellung seines Gehaltes an Colibakterien beschränkt wird (gleichgültig welche Methode zur Anwendung kommt) die Untersuchung unmittelbar nach der Wasserentnahme zu geschehen hat. Muss das Wasser von einem entfernten Ort gesandt werden, so hat der Transport in Eis zu geschehen.

Ueber die *bei Anwendung der Parietti'schen Methode zur qualitativen Wasseruntersuchung wachsenden Bakterienarten*; von J. Wittlin<sup>8)</sup>. Parietti's Methode, wenn auch nicht zur Auffindung des Typhusbacillus geeignet, ist dennoch für die qualitative bakteriologische Wasserprüfung von grossem Vortheil, indem sie den Nachweis von in reinem Wasser nicht vorhandenen Bakterien ermöglicht.

1) Festschr. zur 100jähr. Stiftungsfeier d. med. chir. Friedr. Wilh. Inst. S. 421. 2) The Analyst. XXI, 1896, No. 238; Apoth. Ztg. 1896.

3) Forschungsber. 1896, S. 132, Apoth. Ztg. 1896. 4) Ges.-Ing. XIX, 318. 5) Schweiz. Wochschr. f. Pharm. 1896, 249. 6) Inaug.-Diss. Königsberg 1896. 7) Ctrbl. Bakt. Par. 1. Abth. XX, 522. 8) Annal.

de microgr. XIII, 89 und Ctrbl. Bakt. Paras. 1. Abth. XX, 712.

*Les eaux de la vallée de la Vanne et la fièvre typhoïde à Paris en 1894*; von Thoinot et Dubief<sup>1)</sup>).

*Présence du bacille d'Eberth dans l'eau, le sol et les matières fécales de sujets non atteints de fièvre typhoïde*; von Remlinger et Schneider<sup>2)</sup>).

*Des bactéries susceptibles de se développer lorsqu'on emploie la méthode de Parietti pour l'analyse bactériologique de l'eau*; von J. Wittlin<sup>3)</sup>).

*Typhusepidemien durch Trinkwasserinfection und die Aetiologie der Epidemie in Müllheim im Breisgau vom Jahre 1891*; von Ernst Rahlson<sup>4)</sup>. Der Veröffentlichung ist eine sorgfältige Uebersicht über die sämtlichen bisher in der Literatur verzeichneten Typhusepidemien beigegeben, bei denen es sich um eine Uebertragung desselben durch Wasser handelte, welches nachweislich mit Auswurfstoffen verunreinigt worden war.

*Untersuchungen des Wachstums von Bact. typhi abdominalis und Bact. coli commune in Nährböden mit verschiedenem Procentgehalt an Gelatine bei verschiedenen Temperaturen*; von Joh. Klie<sup>5)</sup>. Verf. kommt zu dem Schluss, dass sich das Wachstum auf derartigen Nährböden nicht zur Differentialdiagnose beider Bakterien verwerthen lässt.

Ueber die *Bassinbäder Berlins*; von A. Baginsky<sup>6)</sup>. Verf. berichtet, dass sein Kind an einer schweren, eiterigen Nasenschleimhautentzündung und an einem unter Typhus ähnlichen Symptomen verlaufenden Magendarmkatarrh erkrankte, und er glaubt als Ursache hiervon die Benutzung eines Berliner Bassinbades ansehen zu dürfen. Verf. hat die sämtlichen Bassinbäder Berlins vom hygienischen Standpunkte aus einer eingehenden Untersuchung unterzogen, deren Ergebnisse hier zu berichten zu weit führen würde.

Die *klinische Bedeutung des Elsner'schen Typhusnachweises* (s. Jahresber. 1895) hat L. Brieger<sup>7)</sup> erprobt gefunden.

Zum *schnellen Nachweise des Bacterium coli commune in Wasser* empfiehlt v. Freudenreich<sup>8)</sup> Bouillon mit einem Zusatz von 5% Milchzucker mit 1 bis 20 Tropfen des zu untersuchenden Wassers zu impfen und bei 35° zu halten. Enthält das Wasser das Colibacterium, so erfolgt in 12 bis 24 Stunden eine intensive Gährung, während bei seinem Fehlen durch andere Wasserbakterien, selbst durch Fäulnisserreger, wie Proteus vulgaris, nur eine Trübung der Nährlösung bewirkt wird. Auf eine grössere Zahl von Colibacillen darf man schliessen, wenn die Gährung schon nach Verimpfung geringer Wassermengen (1 Tropfen oder weniger) eintritt.

Ueber die *Differenzierung von Bacterium coli commune und Bacillus typhi abdominalis auf Harnnährsubstraten*; von Piorkowski<sup>9)</sup>.

Zur *Aetiologie des Typhus in Hamburg*; von Reincke<sup>10)</sup>. Verf. erklärt sich als unbedingter Anhänger der Annahme, dass das Wasser in der Verbreitung des Typhus die Hauptrolle spiele, und belegt diese Ansicht durch eine Reihe von Thatfachen.

Ein *Beitrag zur Kenntniss der Typhusepidemiologie*; von

1) Annal. d'hygiène publ. 1896, 481. 2) Compt. rend. de la soc. de biol. 1896, 808. 3) Annal. de microgr. 1896, 89. 4) Inaug.-Diss. Freiburg 1895; nach Hyg. Rundsch. 1896, 838. 5) Ctrbl. Bakt. Paras. 1. Abth. XX, 49. 6) Hyg. Rundsch. 1896, VI, 597. 7) Dtsch. med. Wochenschr. 1895, S. 835; Apoth. Ztg. 1896. 8) Centralbl. f. Bakt. XVIII, I, No. 4 u. 5. 9) Ctrbl. Bakt. Paras. XIX, I, 1. Abth. 686 und Berl. klin. Wochenschr. 1896, 588. 10) Münch. med. Wochenschr. 1896, 557.

Wernicke und Bussenius<sup>1)</sup>. Gelegentlich einer auf einem Gutshofe ausgebrochenen Typhusepidemie untersuchten Verff. das Wasser verdächtiger Brunnen auf die Anwesenheit von Typhusbacillen. Es gelang ihnen denn auch, drei Bacillen nachzuweisen, die im Allgemeinen die Reactionen von Typhusbacillen gaben. Verff. glauben nun, dass es sich also möglicherweise um echte Typhusbacillen handelte, die sie im betreffenden Brunnenwasser entdeckt; bei der Schwierigkeit des sicheren Nachweises aber wollen sie nicht bestimmt behaupten, dass die Epidemie durch den gefundenen Bacillus oder überhaupt durch das Wasser entstanden sei.

*Oysters and typhoid fever*; von Giaxa<sup>2)</sup>. In einem Wasser, in welchem Austern aufbewahrt wurden, können sich pathogene Keime ziemlich rasch vermehren, während sie im Darmcanal der Austern rasch zu Grunde gehen. Lavis führte denn auch eine Typhusepidemie auf den Genuss von Austern zurück.

*Typhus in Folge Genusses von mit Eis gekühltem Champagner*<sup>3)</sup>.

Ueber ein Verfahren, den *Bacillus coli communis* schnell und sicher aus dem Wasser zu isoliren; von Fr. Abba<sup>4)</sup>. 100 cc einer sterilisirten Nährlösung aus 200 g Milchzucker, 100 g trockenem Pepton und 50 g Chlornatrium in 1000 g Wasser mit hinreichendem Zusatze von Gelatine fügt man zu etwa 1 Liter des zu untersuchenden Wassers, setzt  $\frac{1}{2}$  cc einer 1 %igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung und gesättigte Natriumcarbonatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung hinzu. Das Wasser wird dann in verschiedene Erlenmeyerkolben vertheilt, in Thermostaten bei 37° gehalten. Bei Anwesenheit von *Bac. coli* ist nach 12—24 Stunden das Wasser in einem oder mehreren Kolben entfärbt; es wird dann ein kleiner Tropfen von der Oberfläche desselben herausgenommen und auf die Oberfläche von Agar in einem Petri-Schälchen ausgestrichen. Nach 8—12 Stunden bei 37° bilden sich hier zusammenfließende Colonien. Man untersucht diejenigen, welche denen des gesuchten Bacillus am ähnlichsten sind, mikroskopisch und identificirt den Bacillus durch genaues Studium der bekannten Merkmale.

Ueber das Verhalten von pathogenen Bakterien in beerdigten Cadavern und über die dem Erdreich und Grundwasser von solchen Gräbern angeblich drohenden Gefahren; von Loesener<sup>5)</sup>. Loesener fasst das Ergebniss dahin zusammen, dass selbst dauernde oder abwechselnde Durchtränkung von Seuchengräbern durch Grundwasser bei durchlässigem Boden dann Bedenken nicht erregen kann, falls solcher Boden in der näheren oder weiteren Umgebung von gut filtrirenden Erdschichten in geringer Stärke umschlossen ist.

1) Festschr. Berl. 1895; nach Ctrbl. Bakt. Paras. XIX, 611. 2) Ctrbl. Bakt. Paras. XIX, 1. Abth. 227. 3) Münch. med. Wochenschr. 1896, No. 7. 4) Ctrbl. Bakt. Paras. XIX, 1. Abth. 13. 5) Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt XII, 448.

Zur *Differentialdiagnose der Typhusbacillen vermittels Serums der gegen Typhus immunisirten Thiere*; von R. Pfeiffer und Kolle<sup>1)</sup>. In dieser Arbeit empfehlen die Verff., wie Gruber, die spezifische Immunitätsreaction nicht im Thierkörper, sondern im Reagensglase zu machen. Das Verfahren weicht aber von dem Gruber'schen ab, indem genannte Autoren 1 cc verdünntes Immunserum mit 1 Oese der fraglichen Cultur beschickt, im Brutschrank aufheben. Nach ca. 1 Stunde sind, wenn es sich um echte Typhusbacillen gehandelt hat, dieselben zu Flocken zusammengeballt; bei anderen Species ist die Bouillon dagegen gleichmässig getrübt.

Ueber die *spezifische Immunitätsreaction der Typhusbacillen*; von R. Pfeiffer und Kolle<sup>2)</sup>. Die Verff. glauben, zum ersten Mal einwandfrei den Nachweis von Typhusbacillen im Wasser etc. geliefert zu haben.

Lepierre<sup>3)</sup> fand im Wasser einer Cisterne in Coimbra einen fluorescirenden Bacillus, der, Meerschweinchen eingepft, diese rasch tödtete (Leberabscesse-Peritonitis). Das Wachsthum in den verschiedenen Nährmedien und das sonstige Verhalten dieses Bacillus schildert Lepierre eingehend. Im Anschluss daran hat Lepierre noch die chemischen Bedingungen festzustellen versucht, unter denen Bakterien Fluorescenz hervorrufen.

Ueber einen *neuen Wasservibrio*; von Ric. Jorge<sup>4)</sup>. Im Leitungswasser der Stadt Porto fand Jorge eine auf Gelatine festwachsende, für Thiere nicht pathogene Vibrionenart; die Oberflächencolonien auf Gelatineplatten ähneln etwas den Typhusbacillencolonien. Der Vibrio von Porto wächst auf den verschiedenen Nährmedien ziemlich langsam und polymorph, ist beweglich, besitzt 1 (selten 2) Geisseln; er vergäht weder Glykose noch Lactose, giebt beim Zusatz von etwas Natriumnitrat aber die Nitroso-Indolreaction. Mit den üblichen Anilinfarben ist er leicht färbbar.

Ueber einen im *Lahnwasser gefundenen, dem Chol. Vibr. ähnlichen Vibrio*; von Goeschel<sup>5)</sup>.

*The significance of pathogenic spirilla in American surface waters*; von A. C. Abbott<sup>6)</sup>. In dem stark verunreinigten Schuylkillflusse bei Philadelphia hat Abbott ein Spirillum entdeckt, das alle morphologisch-culturellen und pathogenen Kennzeichen der choleravibrioähnlichen Spirillen besitzt, die in europäischen Oberflächengewässern gefunden worden sind.

*Ancora sullo studio batteriologico dell' acqua*; von F. Abba<sup>7)</sup>.

*Bacteriological study of the water supply of San Francisco*<sup>8)</sup>.

*Beurtheilung des hauptstädtischen Trinkwassers vom bakteriologischen Standpunkte*<sup>9)</sup>.

*Sull' acqua potabile di Cagliari*; von L. Brotzu<sup>10)</sup>.

*Untersuchungen des Rheinwassers*; von C. Amthor und J. Zink<sup>11)</sup>.

*Bakteriologische Untersuchung der Mineralquellen der Schweiz. Die Thermalquellen Badens*; von J. Wittlin<sup>12)</sup>. Verff. fand als Ergebniss seiner genauen bakteriologischen Prüfung der Thermalquellen Badens, dass dieselben fast vollkommen keimfrei sind; nur nach der Pariett'schen Methode konnte die Anwesenheit des Bac. fluor. liquefaciens nachgewiesen werden.

1) Deutsche med. Wehschr. 1895, No. 12. 2) Ztschr. Hyg. Infect. XXI, 203. 3) Ctrbl. Bakt. Paras. XIX, 1. Abth. 223. 4) Ebd. 277. 5) In.-Diss. Marb. 1895. 6) Medical. Record. 1896, May. 9; nach Ctrbl. Bakt. Paras. 1. Abth. XX, 314. 7) Morgagni 1896, No. 6, 414. 8) Public health reports 1896, 318. 9) Magyar orvosi arch. 1896, No. 2 (ungar.). 10) Annali d'igiene sperim. 1896, VI, 289. 11) Journ. f. Pharm. von Els.-Lothr. 1896, 144. 12) Ctrbl. Bakt. Paras. 2. Abth. II, 579.



Im Hinblick auf eine Abhandlung von Wolter hält v. Pettenkofer<sup>2)</sup> es für bewiesen, dass die *Cholera in Hamburg* im Jahre 1892 nicht direct durch die Wasserleitung verbreitet wurde. Nach Pettenkofer hat das nicht filtrirte Elbewasser der Hamburger Wasserkunst nur den Boden für die Epidemie vorbereitet, da es zur Verunreinigung des Stadtbodens und der Häuser beigetragen hat. Im Uebrigen hält Pettenkofer daran fest, dass ausser dem specifischen Keim (x) und der individuellen Disposition (z) noch eine örtliche und zeitliche Veranlagung (y) zum Ausbruch einer Cholera-Epidemie nothwendig ist; dementsprechend hält er die Desinfections- und Absperrungsmaassregeln nach Ausbruch einer Epidemie für zwecklos, ist dagegen für eine planmässige Asanirung der Städte (wozu natürlich auch die Versorgung mit reinem Trinkwasser gehört).

Das Wasser als Ursache des Typhus und der Cholera: von Riegler<sup>3)</sup>.

E. A. Hankin<sup>4)</sup> gelang es in mehreren sporadischen Cholera-fällen in Indien den Cholera-vibrio in den Mussaks (Wasserschläuchen) der sogenannten Bhisti (Wasserträgern), in anderen Wassergefassen, auch in Brunnen und Tanks zu finden. Nach Hankin's Veröffentlichung gewinnt es den Anschein, als sei in Indien, der Heimath der Cholera, das Wasser der Hauptträger des Cholera-virus. Trotzdem man nun Koch'sche Vibrionen in epidemiefreien Zeiten häufig im Wasser bakteriologisch nachweisen kann, so kommt es doch zu keinen Massenerkrankungen, nur vereinzelt erkranken Individuen an der Seuche. Diese merkwürdige Thatsache sucht H. dadurch zu erklären, dass er ein Latenz-stadium der Pathogenität des Cholera-vibrio annimmt. H. glaubt ferner, dass die Kommabacillen ihre Virulenz erst innerhalb des menschlichen Darmtractus, und nicht ausserhalb desselben im Brunnenwasser wieder erlangen.

E. Klein<sup>4)</sup> beweist, dass das Ausbleiben der Pfeiffer'schen Reaction in corpore uns nicht berechtigt, die *Diagnose auf Cholera* zu verwerfen; ferner dass das Cholera-serum verschiedener Abstammung, d. h. verschieden hoch immunisirten Thieren entnommen, nicht gleichmässig in seiner Reaction ist, und endlich, dass die Pfeiffer'sche Reaction mit demselben Cholera-serum in corpore nicht so einfach und gleichmässig eintritt, wie es von verschiedenen Autoritäten angenommen wird.

*Untersuchungen über das Verhalten der Cholera-bakterien in städtischer Spüljauche und im Boden der Berliner Rieselfelder;* von A. Stutzer<sup>5)</sup>. Die Untersuchungen hatten das bemerkenswerthe Ergebniss, dass in einem städtischen Canalwasser, in welches Fäcalien, Urin u. dergl., eingelassen werden, die Cholera-bakterien ihre Existenzbedingungen sehr schnell verlieren. Dagegen ist die Gefahr einer Verbreitung der Cholera durch Canalwasser, in welches keine oder ganz unerhebliche Mengen von Fäcalien eingelassen werden, viel grösser. (Zu letzterer Thatsache liefern die früher vom Verf. ausgeführten Untersuchungen des Kölner Canalwassers den Beweis.)

1) Gesundh. Ing. 1896, No. 6. 2) Klinik. füzetek. 1895, No. 11 (ungar.). 3) Hyg. Rundsch. 1896, VI, 809. 4) Ebd. 753.

5) Ctrbl. Bakt. Paras. 1896, XIX, 200.

Ueber die *Lebensdauer der Cholera- und Milzbrandbacillen in Aquarien*; von Hoerber<sup>1)</sup>.

Candido e Lenti<sup>2)</sup> berichtete über Versuche, den *Chol. Vibrio* in Meerwasser zu züchten und dies event. zur Unterscheidung zu benützen.

Hankin<sup>3)</sup>, Anhänger der Trinkwassertheorie, führt die Cholera in einzelnen Regimentern in Indien auf das Trinkwasser zurück. Häufig gelang es ihm, in den Poren des in der indischen Armee eingeführten Macnamarafilters und in ungenügend zuge-deckten Brunnen den *Chol. Vibrio* nachzuweisen.

Zur *Differentialdiagnose zwischen den Choleravibrionen und anderen, denselben nahestehenden Vibrionen*; von Dunbar<sup>4)</sup>. In den Herbstmonaten der Jahre 1893, 1894 und 1895 wurden in der Elbe bei Hamburg choleraähnliche Vibrionen zum Theil in grosser Menge gefunden, in den anderen Jahreszeiten genannter Jahre trotz eifrigen Suchens dagegen nicht. Verf. hat sich der mühevollen Aufgabe unterzogen, eine grosse Reihe derartiger Vibrionenculturen mittels der R. Pfeiffer'schen specifischen Cholerareaction zu prüfen, und hat gefunden, dass diese sämmtlichen aus der Elbe kommenden Vibrionen nicht den Cholera-bakterien zuzurechnen sind. Versuche, die gefundenen Wasservibrionen (nach der Pfeiffer'schen Methode) zu classificiren, sind im Gange. Immerhin zeigt die Arbeit von Dunbar, dass die An-stellung der Pfeiffer'schen specifischen Cholerareaction besondere Mühe und Gewandtheit erfordert. Hinsichtlich ihres Werthes äussert sich Dunbar dahin, dass der negative Ausfall der Probe unbedingt, der positive nahezu sicher beweisend ist.

O. Neumann und E. Orth<sup>5)</sup> untersuchten ebenfalls in den Jahren 1894 und 1895 Hunderte von Wasserproben aus der Elbe und deren Zuflüssen in der Nähe von Hamburg in Bezug auf An-wesenheit von Vibrionen. Sie bedienten sich zum Nachweise der Vibrionen eines Anreicherungsverfahrens mit Peptonwasser. Das Ergebniss der ausserordentlich zahlreich systematisch ausgeführten Untersuchungen war das, was sich Vibrionen, und zwar cholera-ähnliche Vibrionen — welche ebenso wie die echten Koch'schen Kommabacillen die Eigenschaft haben, bei 37° in Peptonlösung üppig, und zwar namentlich an der Oberfläche, zu wachsen, auf Agar- und Gelatineplatten Colonien zu bilden, die den Colonien der Choleravibrionen auf diesen Nährböden ähnlich sind und in Peptoncultur auf Zusatz chemisch reiner Schwefelsäure die Nitroso-indolreaction geben —, nur in den Herbstmonaten, also in der Jahreszeit, in die gewöhnlich auch die Choleraepidemien fallen, im Wasser der Elbe, und zwar dann in grosser Zahl, nachweisen lassen. Echte Choleravibrionen, d. h. solche, die auch die Pfeiffer'sche Immunserumreaction geben, wurden von den Verff. dagegen niemals gefunden. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

1) In.-Diss. Würzburg 1895. 2) Hyg. Rdsch. 1896, 57. 3) Ebd. 1895, 1082. 4) Ztschr. Hyg. Inf. XXI, 295. 5) Ztschr. Hyg. XXI, 363.

*Beitrag zur Differentialdiagnose der Cholera-vibrionen mit Hilfe der specifischen Choleraantikörper*; von R. Pfeiffer und D. Vagedes<sup>1)</sup>.

*Eine neue Methode zur raschen Erkennung des Cholera-vibrio und des Typhusbacillus*; von Max Gruber und Herbert E. Durham<sup>2)</sup>.

*Ueber choleraähnliche Stübchen im Wasser des Wedenschen Canals*; von S. Wischegorodsky<sup>3)</sup>.

Die *Mikroben der indischen Flüsse*; von Hankin<sup>4)</sup>. Man führte früher vielfach die Ausbreitung der Cholera in den Thälern jener Flüsse auf die Verunreinigung des Wassers durch hineingelagte Excremente und namentlich, in Folge der in Indien herrschenden Sitte, die Leichen dem Fluss zu überantworten, auf directe Infection des Wassers von den Choleraleichen aus zurück. Hankin zeigt diesen Hypothesen gegenüber, dass dem Wasser jener grossen Ströme in ganz unerwartetem Maasse bakterientödtende Eigenschaften zukommen, und zwar, wie es scheint, in Folge eines Gehaltes an flüchtigen Säuren. Daraus scheint es sich auch zu erklären, dass in Indien die Cholera niemals sich flussabwärts weiterverbreitet, sondern im Gegentheil meist aufwärts geht. Die indischen Aerzte hätten in Folge dessen und auch deshalb, weil nie ein verbürgter Fall von Infection durch das Flusswasser bekannt wurde, nie an den Wasserursprung der Cholera glauben wollen. H. fand ferner, dass die Cholera-vibrionen zwar im Brunnenwasser der betreffenden Gegenden sich reichlich vermehren können, nicht aber im Wasser der genannten Flüsse.

*La filtrazione domestica dell' acqua*; von Fr. Abba<sup>5)</sup>. Derselbe stellte nun in den Jahren 1893—1895 eine grosse Reihe von Untersuchungen mit von Ginori in Florenz gefertigten Filterkerzen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit an. Verf. glaubt diese Kerzen auf die gleiche Stufe mit den besten anderwärts hergestellten Fabrikaten stellen zu dürfen. Die Krankheitserreger, die wohl im Wasser zu leben, aber sich nicht darin zu vermehren vermögen, sollen nicht durch die Filtrirkerzen hindurchgehen, was von Abba für den Commabacillus, Typhusbacillus und Bacillus coli nachgewiesen wurde(?!). Die Temperatur des filtrirenden Wassers übt einen grossen Einfluss auf die Entwicklung und dadurch auf den Bakteriendurchgang in dem filtrirten Wasser aus; dem Verf. wurde es in der That möglich, indem er den Metallcylinder künstlich abkühlte, die Zahl der filtrirten Keime bedeutend zu verringern. Für die praktische Anwendung der Hausfiltration auf das Trinkwasser giebt Verf. zum Schluss eine Anweisung.

*Bacterium coli anindolicum und Bacterium coli anaërogenes*; von Lembke<sup>6)</sup>. Verf. beschreibt zwei im Hundekoth gefundene Coliarten, deren eine keine Indolreaction, deren andere keine

1) Ctrbl. Bakt. Paras. XIX, 1. Abth. 385. 2) Münch. med. Woch. 1896, 285. 3) Wratsch 1895, No. 87 ff. (Russ.). 4) Ann. de l'inst. Past. 1896, 176; nach Münch. med. Wochenschr. 1896, 595. 5) Nach

Ctrbl. Bakt. Par. 1. Abth. XX, 840; L'Ingegneria Sanitaria. Torino 1895, No. 7 und 8. 6) Arch. Hyg. XXVII, 384.

Gährung zeigte; er weist darauf hin, dass oft genug schon angeblich Typhusbacillen im Wasser etc. gefunden wurden, deren Diagnose sich nur stützte auf Uebereinstimmung einiger Eigenschaften der betreffenden Bakterien mit denen von Typhusbacillen. Obige Varietäten zeigen aber, dass wir nur berechtigt sind, Bakterien für Typhusbacillen zu halten, wenn alle Eigenschaften derselben zusammen vorhanden sind.

Klein<sup>1)</sup> untersuchte, wie lange sich *Cholera*vibrionen und *Typhus*bacillen in Wasser von verschiedener Herkunft lebensfähig erhielten. Von den gewonnenen Ergebnissen erscheint von Wichtigkeit, dass sich *Cholera*vibrionen im Allgemeinen länger nachweisen liessen als Typhusbacillen.

#### Mineralwässer.

Die flüssige Kohlensäure in der Mineralwasserindustrie; von O. Wentzky<sup>2)</sup>.

Siedler<sup>3)</sup> theilte eine Reihe eigener Untersuchungen mit welche beweisen, dass die Kohlensäure in Mineralwässern, wenn in genügender Menge vorhanden, die Entwicklung der Keime wohl ausserordentlich hemmt, dass jedoch ihr thatsächlich vorhandener keimtödtender Einfluss erst nach mehr als 100 Tagen zur Geltung kommt, ein Zeitraum, der praktisch kaum in Betracht kommen dürfte.

Angabe der Mineralwasseranalysen in Form von Ionen. Zur Beseitigung der eine Vergleichung verschiedener Mineralwässer unmöglich machenden willkürlichen Verrechnung der durch Analyse ermittelten Bestandtheile zu Salzen empfiehlt Raspe<sup>4)</sup> die Angabe der Bestandtheile nach Ionen (als K, Na, Li, Ca, Fe, J etc.); aus praktischen Gründen schlägt er den Sauerstoff der Basen zu den Säuren, so dass also in den ionistischen Analysen Formeln wie SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, AsO<sub>4</sub> etc. vorkommen. Letzteren Weg wählte Raspe aus dem Grunde, weil diese Art der Darstellung ihm bei seinen 10000 Berechnungen von Mineralquellen-Analysen die besten Dienste leistete.

Annähernde Ermittlung des Gehaltes an fester Substanz in Bittersalz- und Glaubersalzquellen; von A. Gawalowski<sup>5)</sup>. Eine Spindel zur Bestimmung des specifischen Gewichtes, welche auf 3 Decimalstellen anzeigt, giebt nach den Beobachtungen des Verf. bei kohlensäurefreien Bitterwässern in ihren 2 letzten Decimalstellen den annähernden Gehalt an Abdampfrückstand in Gramm pro Liter an. Die Anwendung des Aräometers dürfte sich demnach zu einer Orientirungsprobe eignen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Arsen, wie z. B. in Mineralwässern, schlägt Carnot<sup>6)</sup> folgendes Verfahren vor. Man fällt

1) Annual Report of the Local Government Board 1894—95; nach Ctrbl. Bakt. Par. 1. Abth. XX, 688. 2) Apoth. Ztg. 1896, 953. 3) Ebenda 1895, 788. 4) Zeitschr. f. ges. Kohlens.-Ind. 1896, No. 7—14. 5) Pharm. Post 1896, 333. 6) Compt. rend. 1895, CXXI, 20.

das Arsen als Sulfid ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) und führt dieses durch Ammoniak, Silbernitrat und Wasserstoffsuperoxyd in Arsensäure über. Letztere wird dann als arsensaures Wismutoxyd bestimmt, welches in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist und die Formel  $\text{As}_2\text{O}_5\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  hat. Es entspricht also 21,67 % Arsenigsäure bez. 32,383 % Arsensäure.

Den *Nachweis kleiner Mengen von Borsäure in Mineralwässern* führt A. Bellocq<sup>1)</sup> auf folgende Weise:

Das Wasser wird mit einem Alkali versetzt und zur Trockne eingedampft, der Rückstand zur Rothgluth erhitzt, mit Salzsäure aufgenommen und letztere durch gelindes Erhitzen (damit die gebildete Borsäure sich nicht verflüssigt) wieder abgeraucht. Dann wird die vollständig getrocknete Masse mit reinem Aether extrahirt und der Aether über Schwefelsäure verdunstet. Die in den Aether übergegangene Borsäure bleibt dabei zurück und kann leicht identificirt und gewogen werden. Man kann die Säure in dem Aether auch durch gelindes Erwärmen des letzteren mit starkem Ammoniak erkennen, wobei sich die Mischung milchig trübt und nach einer Stunde borsaures Ammonium absetzt.

*Fluor in Mineralwässern* bestimmte J. Casares<sup>2)</sup> in einigen Mineralwässern Galiziens, welche grössere Mengen davon enthielten. Zu diesem Zwecke versetzte er die fraglichen Wässer, nachdem er sie unter Zusatz von Natriumcarbonat stark eingengt hatte, mit Chlorcalcium, glühte darauf den erhaltenen Niederschlag und säuerte zur Verjagung der Carbonate mit Essigsäure an. Die wieder eingetrocknete Masse mit Quarzpulver gemischt, unterwarf er alsdann in der gewöhnlichen Weise der quantitativen Fluorbestimmung, wobei sich in einem Falle ein Gehalt von 0,0249 g Fluornatrium in 1 L. Wasser ergab.

Alexander Kellas und William Ramsay<sup>3)</sup> haben *verschiedene Gase aus Mineralwässern auf Argon geprüft*. Ein Wasser, „Allhusens Well“, enthält gasförmige Bestandtheile, in denen ca. 0,4 % Argon nachzuweisen war. In einer anderen Quelle wurden 0,5 % Argon, auf das darin enthaltene Gas berechnet, gefunden. In den Gasen einer heissen Quelle von Reykjavik wurden von Ramsay 1,14 % Argon nachgewiesen.

Ueber die *Zusammensetzung des Mineralwassers und des Mineralmoors von Týniš* a. d. Adler; von Ant. Bělohoubek und Jos. Schneider<sup>4)</sup>.

*Bakterien in Thermalquellen*. Karlinski<sup>5)</sup> berichtet über die Auffindung eines Bacteriums in dem 58° C. heissen Wasser der Schwefeltherme von Ilidze. Das Bacterium Ludwigi genannte Kleinlebewesen wächst am günstigsten bei 55 bis 57° C., unter 50° und über 58° zeigt dasselbe kein Wachsthum. Unter Bezugnahme auf das Auffinden eines Bacteriums in dem in dem 64° C. heissen Sprudel von Luchon durch Certes und Garrigon im Jahre 1887, bezeichnet es Karlinski für wünschenswerth, dass auch

1) Monit. de la Pharm. 1896, 83.

2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895,

546 3) Chem. News 1895, 295.

4) Časopis pro průmysl chemický

1895, 5. 292.

5) Hyg. Rundsch. 1895, 685.

die übrigen Sprudel- und Thermalwässer auf das Vorhandensein ähnlicher Bakterien untersucht werden möchten.

In einem Vortrage, gehalten auf dem 17. Balneologen - Congresse zu Berlin hat Hugo Schulz<sup>1)</sup> den *Gehalt verschiedener Schwefelwässer*, auf 1 g Schwefel berechnet, angegeben. 1 g Schwefel (in Form von Schwefelwasserstoff oder in ähnlicher Bindung) ist enthalten in dem Wasser von: Nenndorf in 28, Gurnigl 69, Weilbach 140, Aachen 222, Alvanen 794, Quirinusquelle (Aachen) in 1042 Litern.

Wenn *natürliches Schwefelwasser in gewöhnlicher Weise in Flaschen gefüllt wird*, so dass unter dem Kork etwas Luft zurückbleibt, so nimmt zunächst, wie Badearzt Stern<sup>2)</sup> mittheilt, der wirksame Bestandtheil, der Schwefelwasserstoff, mehr und mehr ab, bis er in der zweiten Woche vollständig verschwunden ist. Die Ursache ist in dem Einflusse der Luft zu suchen. Steht jedoch das Wasser längere Zeit, so kommt es in ungefähr der vierten Woche zu einer Neubildung des Schwefelwasserstoffes, welche bis zum dritten Monat fortschreitet und alsdann bei einem constanten Gehalt von ca. 70 % des ursprünglichen Jahre lang stehen bleibt. Das jetzt vorhandene Gas ist aus den anwesenden Sulfaten und organischen Substanzen durch einen Reductionsprocess entstanden. Es empfiehlt sich daher bei dem Vertriebe von Schwefelwässern nur Wasser zu verabreichen, welches ein Vierteljahr in den auf gewöhnliche Weise verstöpselten Flaschen gelagert hat oder welches luftdicht abgezogen und verschlossen ist.

*Chemische Untersuchung des Eisensäuerlings der Falkenhayn-Quelle in Dorna-Watra (Bukowina)*; von E. Ludwig u. A. Smita<sup>3)</sup>. Das Wasser ist dadurch gekennzeichnet, dass es neben einem grossen Gehalte von Ferrodicarbonat (0,660 g in 10000 cc) die anderen festen Bestandtheile nur in geringer Menge enthält, und dass der Gehalt an freier Kohlensäure ein mässiger ist (10,402 g in 10000 cc), was in therapeutischer Hinsicht wohl bemerkenswerth erscheint.

*Chemische Untersuchung des Säuerlings in Seifersdorf (Oesterr. Schlesien)*; von E. Ludwig<sup>4)</sup>. Gehört zu den alkalischerdigen Säuerlingen; besitzt mässigen Eisengehalt (0,179 g kohlenst. Eisen in 10000 cc).

*Chemische Untersuchung der Constantinquelle in Gleichenberg (Steiermark)*; von E. Ludwig<sup>5)</sup>. Die Constantinquelle stellt einen starken alkalisch-muriatischen Säuerling dar, welcher in seiner Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit den Emser Quellen aufweist. Sein Gehalt an festen Bestandtheilen und an freier Kohlensäure beträgt indessen das Doppelte als bei jenen (52,93 g feste Bestandtheile und 20,52 g freie CO<sub>2</sub> in 10000 cc). Die Temperatur der Quelle ist aber bedeutend niedriger.

*Neue Bitterquelle bei Scharatitz in Mähren*; von A. Gawalowski<sup>6)</sup>. Das Saratica-Wasser, welches u. a. 40,84 g Natriumsulfat, 17,82 g Magnesiumsulfat und 23,37 g Kaliumsulfat im Liter enthält, stellt somit ein Bitterwasser ersten Ranges dar.

*Schwefelhaltige Heilquellen zu Hypate in Griechenland*; von A. K. Dambergis<sup>7)</sup>. Dieses Mineralwasser gehört zu den kohlenensäurereichen alkalisch-salinischen Schwefelquellen.

1) Deutsch. Med. Ztg. 1896, 401. 2) Pharm. Ztg. 1896, 420.

3) Wien. klin. Wochenschr. 9. 770. 4) Tschermaks Mittheil. 16. 183.

5) Ebd. 140; auch Wien. kl. Wochenschr. IX, 3. 25.

6) Pharm.

Post 1896, 289.

7) Ebenda 1896, 405.

*Analyse des Wassers von der Tropfquelle bei Knaresborough in Yorkshire:* von B. A. Burrel<sup>1)</sup>. Diese Quelle besitzt schon seit alter Zeit die Eigenschaft, hineingebrachte Gegenstände zu incrustiren. Eine Gallone derselben enthält 162,485 Grains feste Bestandtheile; von diesen sind 114,37 Gr.  $\text{CaSO}_4$ , 25,48 Gr.  $\text{CaCO}_3$  und 17,0 Gr.  $\text{MgSO}_4$ .

*Chemische Analyse des Sauerwassers von Rom (Ponte Molle):* von G. Feliciani<sup>2)</sup>.

*Uebersicht über die Mineralwässer und Heilquellen der Vereinigten Staaten Amerikas:* von J. Beissel<sup>3)</sup>.

*Zusammensetzung einiger Mineralwässer in Nordwest-Pennsylvanien:* von A. E. Robinson u. Charles F. Mabery<sup>4)</sup>. 1. Die Quelle von Conneautville ist eine Flachquelle mit schwachem Lithium- und starkem Eisengehalt. 2. Das Bitterwasser von Conneautville ist eine Tiefquelle mit hohem Gehalt an Lithium und Eisenjodid- und bromid. Es zeigt einen Rückstand von 80596 Theilen in 100 000.

### Verbrauchsgegenstände.

Das als *völlig ungiftig bezeichnete Weissblei* (s. Jahresber. 1895) ist nach Versuchen von Kionka<sup>5)</sup> sanitätspolizeilich ganz ebenso wie alle anderen giftigen Bleifarben zu behandeln, und es müssen bei seiner Herstellung und Verwendung zu technischen Zwecken behördlicherseits dieselben Vorschriften erlassen und Vorsichtsmaassregeln durchgeführt werden, wie beim Gebrauch des Bleiweisses und anderer Bleifarben. Ja, die Behörden werden sogar dieses neue Präparat als um so gefährlicher betrachten müssen, da seiner Empfehlung „Gutachten“ beigegeben werden, welche unrichtiger Weise die Farbe als ungiftig bezeichnen und dadurch diejenigen Personen, welche damit zu thun haben, veranlassen können, fahrlässiger in der Ausführung der zum Schutze der Gesundheit erforderlichen Maassnahmen zu sein.

Dass im Gesetz betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen vom 25. Juni 1887 ein *Verbot, Ess-, Trink- und Kochgeschirre sowie Flüssigkeitsmaasse aus Zink herzustellen*, nicht enthalten ist, erachtet A. Schneider<sup>6)</sup> für eine Lücke. Es unterliegt keinem Zweifel, dass aus Zink gefertigte Gefässe der genannten Art, mögen sie nun blank geputzt sein oder einen an der Luft entstandenen Ueberzug von Zinkoxyd bez. Zinkcarbonat besitzen, an damit in Berührung kommende saure Getränke und Speisen (Brantwein, Bier, Wein, Milch, Mineralwasser, Essig, Salat, Sauerkraut, saure Saucen) Zink abgeben. Dass dieses aber als gesundheitsschädlich zu erachten ist, geht daraus hervor, dass das Giftgesetz vom 29. November 1894 die löslichen Zinksalze in seiner Abtheilung 3 (in derselben, in welcher auch die löslichen Bleisalze genannt sind) aufführt, dass ferner die Verordnung, betreffend die Abgabe stark wirkender Arzneimittel vom 2. Juli 1891, ebenso der neueste diesbezügliche Entwurf vom 13. Mai 1896 die löslichen Zinksalze umfasst und dass schliesslich sämmtliche im

1) Chem. News 73. 196. 2) Gaz. chim. ital. 26. I. 281. 3) Deutsch. Med. Wochenschr. 1896, 61. 4) Journ. Amer. Chem. Soc. 18. 915.

5) Deutsch. Med. Wochenschr. 1896, 281. 6) Pharm. Centralh. 1896, 389.

Arzneibuche aufgeführte lösliche Zinksalze vorsichtig aufzuwahren sind.

O. Emmerling<sup>1)</sup> fand ein *Emaillé französischen Ursprungs*, welche sich durch besondere Weisse auszeichnete und deren Zusammensetzung von der üblichen ganz auffällig abwich. Es wurden gefunden: Kieselsäure 36,69, Bleioxyd 52,51, Kaliumoxyd 6,33, Natriumoxyd 0,60, Arsensäure 3,74, Kobaltoxyd in Spuren — %. Es fehlt hier also sowohl Borsäure wie Zinnoxid, die weisse Farbe wird durch arsensaures Blau bewirkt. Dass eine solche Emaillé, welche bereits durch dünne Säuren stark angegriffen wird, kein empfehlenswerther Ueberzug für eiserne Gebrauchsgegenstände ist, versteht sich von selbst.

Ein *Löthzinn* in dünnen Stangen, welchem von den Verbrauchern vorzügliche Eigenschaften nachgerühmt wurden, fand B. Fischer<sup>2)</sup> als aus 52 % Zinn und 48 % Blei bestehend. Die guten Eigenschaften dieses Löthzinns werden sich wohl zum Theil auf den Umstand zurückführen lassen, dass es in Stangen von  $2 \times 5$  mm Stärke gebracht war.

Der *Entflammungspunct von Petroleum*; von C. A. Lobry de Bruyn<sup>3)</sup>. Auf Grund einer umfangreichen Abhandlung, in welcher alle hier in Betracht kommenden Gesichtspuncte und Angaben älterer und neuerer Autoren gewürdigt werden, kommt der Verfasser zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Zahl der Unfälle, durch Petroleum veranlasst, fordert dringend ein Eingreifen der Staaten.

2. Die Gefahr, welche Petroleum bereiten kann, wird so gut wie vollständig aufgehoben durch Einführung des gesetzlichen Flammpunctes auf mindestens 40° Abel-test.

3. Die Einführung der bestehenden gesetzlichen Flammpuncte in den meisten Ländern Europas muss jetzt als ein Irrthum bezeichnet werden. Sie haben die Consumenten nicht genügend geschützt, im Gegentheil die Macht des Standard-Oil-Trust vergrössert und sind dadurch dem Entstehen eines Weltmonopols förderlich gewesen.

4. Die Vertheidiger eines „Sicherheits-Lampengesetzes“ stossen die Flammpunctsfrage um und argumentiren so, als ob letztere lauten müsse: gegeben ein gewisses, gefahrbringendes, Oel, gefragt die dazu passenden Lampen und Kochapparate.

5. Eine Flammpunctserhöhung ist einem Lampengesetz deshalb vorzuziehen, a) weil sie viel schneller eingeführt werden kann unter Beibehaltung der bestehenden Lampen und Kochapparate, b) weil sie viel leichter ausführbar ist; ein Lampengesetz ist entweder nicht allgemein durchführbar oder ungenügend, c) weil sie definitiver Art ist, da nicht alle Sicherheitslampen unter allen Umständen und dauernd sicher sind und sicher bleiben, d) weil die Gefahr beim Aufbewahren u. s. w. des Oeles viel kleiner wird, e) weil es ganz unnöthig ist, die Oelfabrikanten durch ein solches Gesetz zu begünstigen.

6. Der Capitalverlust, welchen Europa durch die vielen Petroleumfeuer erleidet und welche grösstentheils von den im Petroleum anwesenden 5–8 % Naphta herrühren, übertrifft gewiss bedeutend die Gewinne, welche die Fabrikanten aus diesen 5–6 % erzielen.

1) Ber. d. D. chem. Gesellschaft 1896, 1549. 2) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts d. Stadt Breslau. 3) Chem. Ztg. 1896, 251 ff.



7. Dieser jährliche Capitalverlust ist höchstwahrscheinlich bedeutend grösser als derjenige, welcher von dem Preisunterschiede gewisser Oele von 40° und von 22—40° herrühren wird. Jedenfalls kommt dieser Preisunterschied nicht in Betracht, wenn man ihn mit den Preiserhöhungen vergleicht, welche fortwährend willkürlich stattfinden.

8. Ein internationales Eingreifen in dieser Frage und eine internationale Festsetzung des Entflammungspunctes auf ein Minimum von 40° Abel-test ist in hohem Grade erwünscht.

Richard Kissling<sup>1)</sup> wendet sich gegen die Schlussfolgerungen, welche Lobry de Bruyn aus dem Bestehen eines niedrigen Entflammungspunctes des Petroleums gezogen hatte.

Die *gesetzliche Normirung des Testpunctes von Petroleum*; von S. Aisinmann<sup>2)</sup>. Nach eingehenden Ausführungen, in welchen Verf. sich auf den Standpunct von Lobry de Bruyn stellt, macht er Vorschläge betreffs einer zweckmässigen öffentlichen Controle des Verkehrs mit Petroleum, welche sich in folgenden Sätzen zusammenfassen lassen:

1. Die in Ungarn vorhandenen gesetzlichen Bestimmungen über den Testpunct von Petroleum sind sehr mangelhaft. — 2. Die Verwendung eines Petroleums mit einem Test von 21° C. ist mit grossen Gefahren verbunden, das sog. entzündliche Petroleum ist ausserordentlich gefährlich und kostet dem Staate jährlich unzählige Opfer an Menschenleben, sowie einen bedeutenden Theil des Nationalvermögens. — 3. Das neue in Aussicht gestellte Gesetz über die steuerfreie Verwendung von Benzin unter 0,770 für industrielle und motorische Zwecke enthält die Möglichkeit eines günstigen Absatzes für Benzin, sowie des gesetzlichen Verbotes, „entzündliches Petroleum“ zu verkaufen. — 4. Der Testpunct von Petroleum ist gesetzlich zu regeln, und darf das zugestandene Minimum nicht unter 35—40° sein. — 5. Der proponirte Testpunct ist als Abel-test gedacht. Es empfiehlt sich, den Abel'schen Petroleumprober gesetzlich anzunehmen. — 6. Gleichzeitig mit der gesetzlichen Festlegung des Testpunctes von Petroleum ist auch eine solche der Controle innerhalb und ausserhalb der Raffinerien durchzuführen.

C. A. Lobry de Bruyn<sup>3)</sup> richtete in einer weiteren Mittheilung seine Ausführungen gegen Einwände, die gegen seine frühere Abhandlung von verschiedenen Seiten erhoben worden sind.

M. Dennstedt<sup>4)</sup> stellte an der Hand reichlicher Untersuchungsdaten fest, dass im Laufe der letzten 10 Jahre eine erhebliche *Verschlechterung des Brennpetroleums hinsichtlich seiner Feuergefährlichkeit* stattgefunden habe. Aus seinen Versuchen geht hervor, dass nicht nur die Mengen der bis 150° siedenden Bestandtheile für den Testpunct maassgebend seien, sondern dass besonders die ganz niedrigen bis 100° oder 110° siedenden Bestandtheile den Entflammungspunct erniedrigen, aber auch noch in der Richtung die Feuergefährlichkeit erhöhen, dass bei etwaigem Ausfliessen aus der brennenden Lampe, beim Zerschlagen des Oelbehälters u. s. w. durch die unvermeidliche Bewegung aus derartigem Oele grössere Mengen von Dämpfen entwickelt werden. Was nun die Forderung Lobry de Bruyn's betrifft, den gesetz-

1) Chem. Ztg. 1896, 558; Pharm. Centralh. 1896, 690; Apoth. Ztg. 1896, No. 39. 2) Chem. Ztg. 1896, 397. 3) Ebd. 623.

4) Ebd. 637.

lichen Entflammungspunct auf mindestens  $40^{\circ}$  zu erhöhen, so ist nach der Meinung des Verf. die Frage noch nicht genügend geklärt, um eine derartige in den ganzen Petroleumhandel einschneidende Maassregel zu rechtfertigen. Eine Erhöhung des Testpunctes sei jedoch anzustreben. Wie gross die unvermeidliche Erhöhung des Testpunctes anzunehmen sein wird, muss weiterer Erwägung vorbehalten bleiben, jedoch ist unter allen Umständen schon jetzt zu verlangen, dass wenigstens die ganz gefährlichen, bei  $21\text{--}23^{\circ}$  entflammbaren Oele sobald als möglich in Deutschland ausgeschlossen werden, um auf diese Weise wenigstens die Einfuhr von besonders feuergefährlichem, in England nicht zulässigen Oele zu verhindern.

Richard Kissling<sup>1)</sup> kommt zu dem Schlusse, dass eine wesentliche Erhöhung des gesetzlichen Entflammungspunctes (also auf  $30$  oder  $35$  oder gar auf  $40^{\circ}$  Abel-Test) unzweifelhaft eine Vertheuerung des Leuchterdöles zur Folge haben würde. Es sei nun die Frage zu beantworten, ob die unter den jetzigen Verhältnissen im Verkehr mit Leuchtpetroleum vorkommenden Unglücksfälle so zahlreich und so schwer wiegender Natur seien, dass man trotz der in Aussicht stehenden Vertheuerung zu einer Aenderung der betreffenden gesetzlichen Vorschrift schreiten müsse.

Auch G. J. W. Bremer<sup>2)</sup> wendet sich gegen die Zweckmässigkeit einer gesetzlichen Erhöhung des Abel-Testes in Deutschland.

R. Zaloziecki<sup>3)</sup> veröffentlichte das Ergebniss seiner eingehenden Untersuchungen darüber, *von welchen inneren oder äusseren Bedingungen und Verhältnissen der Grad der Feuergefährlichkeit des Petroleums abhängt*. Der Verf. zieht aus seinen Ausführungen folgende Schlussfolgerungen:

Man muss sich jedenfalls darauf gefasst machen, dass, falls in Wirklichkeit eine bedeutende Erhöhung des Testpunctes des Petroleums durchgesetzt werden sollte, dieses nicht nur auf die Preissteigerung, und zwar im Verhältnisse zur Erhöhung, von Einfluss sein wird, sondern auch eine Reform des Lampenwesens nach sich ziehen muss, um so mehr, als die von Natur aus leichten Oele (pennsylvanische), wenn nicht neue gewaltige Aufschlüsse erfolgen, durch schwerere verdrängt werden. Dann soll man sich auch nicht scheuen, an ein Lampengesetz heranzutreten mit der Ueberzeugung, dass bei halbwegs sicherem Oele eine sichere Lampe die beste Gewähr der Sicherheit bietet. Selbstverständlich bezieht sich nach dem Verf. das Gesagte auch auf die Einrichtung der Petroleum-Kochapparate, für welche die Lampen so manche Sünden auf sich nehmen müssen.

Ueber eine zur *Bestimmung der Leuchtölausbeute* angestellte *Modification des Destillationsverfahrens von Rohölen*; von R. Zaloziecki<sup>4)</sup>.

Ueber die *gebräuchlichen Apparate zur Untersuchung von Leuchtölen durch fractionirte Destillation*; von L. Singer<sup>5)</sup>. Verf. erhielt mit dem Dephlegmator von Glinsky und in zweiter Linie mit dem Apparat von Le Bel die besten Ergebnisse, nur traten

1) Chem. Ztg. 1896, 648.

2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 494.

3) Chem. Ztg. 1896, 837.

4) Ebenda 645.

5) Chem. Centralbl.

bei dem Le Bel'schen Apparate bereits bei 250° Zersetzungserscheinungen ein. Die Prüfung geschah dadurch, dass die erst erhaltenen einzelnen Fractionen von je 50° Intervalle einer nochmaligen Destillation im Siedekölbchen unterworfen wurden; die Menge des bei der Redestillation innerhalb der Temperaturintervalle übergelassenen Oeles giebt den Maassstab für Wirkung des betreffenden Apparates. Bei dem Apparat von Glinsky erreichten die Differenzen in keiner Fraction 1%.

Ueber *Lima-Ohio-Petroleum*, dessen Zusammensetzung, Darstellungsweise und Schwefelgehalt, machte F. C. Thiele<sup>1)</sup> eingehende Mittheilungen.

*Untersuchung von Roherdölen verschiedener Herkunft*; von Richard Kissling<sup>2)</sup>. Verf. hat aus dem Bremer Handelsmuseum zur Verfügung gestellte Erdölproben aus allen Theilen der Erde untersucht; er bestimmte die einzelnen Fractionen, den Schmelz- bzw. Erstarrungspunct, Schwefelgehalt, Ausbeuten an Handelsproducten, die einzelnen Ergebnisse in umfassenden Tabellen niederlegend.

Zur *Bestimmung des Schwefelgehaltes im Petroleum* bedient sich Aufrecht<sup>3)</sup> folgender Methode:

50 cc des zu prüfenden Oeles werden mit 0,5 g Natriumbicarbonat versetzt und in einem Kölbchen von 100 cc Inhalt mittels eines  $\frac{5}{8}$  m langen Ableitungsrohres ohne Kühler bis auf etwa 5 cc abdestillirt, wobei die Destillation derart geleitet werden muss, dass innerhalb einer Minute 40–50 Tropfen übergehen. Der Rückstand wird sorgfältig ohne Verlust in einen geräumigen Porzellantiegel gegossen und mehrmals mit geringen Mengen Aether nachgespült. Nach dem freiwilligen Verdunsten des letzteren wird der Petroleumrückstand unter Zusatz kleiner Mengen metallischen Natriums (ca.  $\frac{1}{2}$  g) bis zur Extractdicke über ganz kleiner Flamme erhitzt und zuletzt unter allmählichem Hinzufügen ganz geringer Mengen von Ammoniumnitrat geglüht, bis die Asche vollkommen weiss geworden ist. Letztere wird mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, worauf das Filtrat nach bekannter Methode weiter zu behandeln ist. Diese Vorschrift hat sich in allen Fällen ganz vortrefflich bewährt, nur dürfte sich empfehlen, das Filtrat vor dem Ausfällen mittels Bariumchlorids nochmals bis zur Trockne einzudampfen, um die noch vorhandene Salpetersäure gänzlich zu vertreiben.

Der Schwefelgehalt des Petroleums, der nach Aufrecht zwischen 10–30 mg in 100 cc schwankt, wird nur selten berücksichtigt, ist aber doch, wenn er eine gewisse Höhe erreicht hat, vom hygienischen Standpunkte aus von grosser Bedeutung.

C. Engler<sup>4)</sup> veröffentlichte eine *Methode der Schwefelbestimmung im Petroleum*, nach welcher er verschiedene Petroleumsorten des Handels untersuchte. Hierbei ergab sich, dass die für uns in Betracht kommenden Brennpetroleumsorten insgesamt einen so geringen Schwefelgehalt aufweisen, dass an eine schädliche Wirkung der beim Brennen derselben sich entwickelnden Gase nicht zu denken ist.

Zur *Bestimmung des Schwefelgehaltes der Verbrennungsgase des Leuchterdöles* hat Richard Kissling<sup>5)</sup> eine Methode an-

1) Chem. Ztg. 1896, 515.  
1896, 469.

2) Ebenda 369.

3) Pharm. Ztg.

4) Chem. Ztg. 1896, 198.

5) Ebenda 199.

gegeben. Die zahlreichen Parallelbestimmungen zeigen, dass die geschilderte Versuchsanordnung hinreichend genaue Ergebnisse zu liefern vermag. Den geringsten Schwefelgehalt unter den zur Untersuchung herangezogenen Leuchterdölsorten besitzt das Kaiseröl, den höchsten das Leuchtöl aus Elsässer Erdöl. Auch sei noch bemerkt, dass einige weitere Versuche die auf den ersten Blick überraschende Thatsache bestätigt haben, dass das Leuchterdöl durch das Raffiniren mit Schwefelsäure ärmer an Schwefelverbindungen wird. Kaiseröl enthielt vor dem Raffiniren 0,03 % nach demselben nur 0,01 % Schwefel.

Chiappe<sup>1)</sup> hat den pulverigen Belag, der sich häufig über der Einschnürung der Petroleumlampencylinder absetzt und wohl abgewischt werden kann, aber das darunter befindliche Glas wie geschmirgelt erscheinen lässt und sehr brüchig macht, untersucht. Verf. erklärt die Erscheinung dadurch, dass er einen *Schwefelsäuregehalt des Petroleums* annimmt, herrührend von seiner Reinigung. Die Säure steigt durch den Docht nach oben, verbrennt zu Schwefligsäure, die sich weiter wieder zu Schwefelsäure oxydirt und als solche ihren verderblichen Einfluss auf das Cylinderglas ausübt.

Zur *Bestimmung des durchschnittlichen Nichtleimgehaltes der gebräuchlichsten Leimsorten* hat C. Stelling<sup>2)</sup> eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt.

Zur *Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bewirkt wird*; von O. Emmerling<sup>3)</sup>. Die Versuche machen die Annahme, dass Mikroorganismen aus arsenhaltigen Tapeten Arsenwasserstoff entwickeln, sehr unwahrscheinlich. Vorgekommene Vergiftungserscheinungen sind jedenfalls auf Verstäubung zurückzuführen.

Nach Auslassungen von B. Fischer<sup>4)</sup> ist es dringend erwünscht, dass von berufener Stelle eine endgültige Entscheidung über den zulässigen *Maximalgehalt der Tapeten an Arsen* getroffen werde.

---

1) L'Orosi 1895, 230.    2) Chem. Ztg. 1896, 467.    3) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1896, 17, 2728.    4) Jahresber. d. chem. Unters.-Amts der Stadt Breslau.

## VII. Toxikologische Chemie.

Die *Conservirung eines Leichnams für längere Zeit* gelang C. Wacker <sup>1)</sup> durch Anwendung von Formaldehyd und starkem Weingeist, mit dem Verstäuber aufgetragen.

Die von Schiff empfohlene *Ersetzung des Schwefelwasserstoffs in der Analyse durch Thioessigsäure* hat K. Reinking <sup>2)</sup> eingehend geprüft. In allen untersuchten Fällen, bei qualitativer wie quantitativer Analyse, erfolgte die Ausfällung rasch und glatt, so dass die Methode bestens empfohlen werden kann. Besonders bequem ist sie bei Arsen.

Skraup <sup>3)</sup> konnte in *chemisch reiner Salzsäure*, im Ammoniak und Natriumnitrat (speziell für wissenschaftliche Zwecke bestimmt) mehr oder weniger Arsen nachweisen. Derselbe machte auch noch darauf aufmerksam, dass man die blinde Wasserstoffentwicklung im Marshschen Apparate genügend lange fortsetzen muss, bevor man das Berzelius-Rohr erhitzt; es könnte sonst das Gas noch mit Luft gemengt sein, was zu Wasserbildung Anlass geben und demzufolge Arsenspiegelbildung verhindern würde.

Die *Reinigung des Schwefelwasserstoffes von etwaigem Arsengehalte*, wie sie von Jakobson und Brunn ausgeführt wird — Ueberleiten des gewaschenen und getrockneten Gases über Jod — scheint angezweifelt worden zu sein, weshalb dieses Verfahren von Skraup <sup>3)</sup> auf seine Zuverlässigkeit geprüft wurde. Zu diesem Behufe liess Skraup das über Jod geleitete Schwefelwasserstoffgas von überschüssiger Natronlauge absorbiren und leitete dann weiter in erwärmte Salpetersäure, um etwa vorhandenen  $AsH_3$  zu oxydiren. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure wurde mit etwas Schwefelsäure abgeraucht, und der Rückstand in bekannter Weise nach Marsh auf Arsen geprüft. Durch seine Versuche konnte Skraup feststellen, dass das Jakobson-Brunn'sche Reinigungsverfahren in gerichtlichen Fällen brauchbar ist, wenn man den Gasstrom mässigt und nicht aussergewöhnlich grosse Mengen Schwefelwassertoffs verbraucht werden.

1) Bericht des chemischen und bakteriologischen Laboratoriums und städtischen chemischen Untersuchungsamtes zu Ulm a. D. vom 1. Januar 1894 bis 1. April 1896.

2) Chem. Ztg. 1895, 2212.

3) Zeitschr. d. Allg. österr. Apoth. Ver. 1896, 72.

Die verschiedenen Methoden zur *Darstellung von reinem Schwefelwasserstoffgas zur forensischen Analyse* hat Schlagdenhauffen<sup>1)</sup> einer eingehenden Kritik unterworfen, wobei er besonders die von verschiedenen Autoren vorgeschlagene Befreiung der  $H_2S$  von Arsen durch Bindung mittels Jods befürwortete, gleichzeitig aber darauf aufmerksam machte, dass bei unvorsichtigem Arbeiten auch diese Methode die Abwesenheit jeder Spur von As nicht gewährleistet, und dass das zu erlangende Gas sehr leicht noch durch Jodwasserstoff und Arsenwasserstoff verunreinigt werden kann. Durch allzu schnelles Erwärmen kann, wie auch Skraup betonte, sehr leicht ein Theil des in  $J_2As$  zu verwandelnden  $AsH_3$  noch als solches entweichen, und die erwähnte Jodwasserstoffsäure geht ebenso leicht über, wenn nicht besondere Waschmittel zur Anwendung gelangen. Schlagdenhauffen hat desshalb folgende einfache Darstellungsart vorgeschlagen:

Man entwickelt aus Schwefeleisen und Salzsäure durch gelindes Erwärmen  $H_2S$ , leitet das Gas durch Wasser, trocknet es über Chlorcalcium, führt es durch eine mit reinem Jod gefüllte U-Röhre und dann nochmals durch eine Waschflüssigkeit, um den mitgerissenen Jodwasserstoff zurückzuhalten. Erst dann darf das Gas, welches nun sicher frei von jeder Spur von As und J ist, zur Prüfung auf As Verwendung finden.

Aus Kochsalz und roher Schwefelsäure gelingt es nach Gg. Friese<sup>2)</sup> sehr leicht, vollkommen *arsenfreie Salzsäure* herzustellen, wenn das entwickelte Salzsäuregas vor dem Eintritt in die Absorptionsgefässe genügend mit kochendem Wasser bezw. Wasserdampf gewaschen wird. Der Vorgang ist folgender Weise zu erklären. Das aus dem arsenhaltigen Rohmaterial entstehende Arsentrichlorid wird durch Wasser, durch heisses leichter als durch kaltes, in Salzsäure und arsenige Säure zerlegt, welche letztere weder mit Wasser- noch Salzsäuredämpfen flüchtig ist, daher in der Waschflüssigkeit zurückgehalten wird, bis diese mit Salzsäure gesättigt ist, in welchem Falle abermals die Bildung von Arsenchlorid beginnt. Verhindert man durch Kochen des Waschwassers die Anreicherung an Salzsäure, so erhält man reine Salzsäure. Selbstverständlich ist die Waschflüssigkeit zu erneuern, wenn sich in derselben zu viel arsenige Säure angesammelt hat, da bei gewisser Concentration abermals Chlorarsen gebildet werden kann.

Nach H. Beckurts und H. Frerichs<sup>3)</sup> ist die Friese'sche Methode nicht so unbedingt sicher arsenfreie Salzsäure zu liefern im Stande, wie dies vom Verfasser behauptet wurde. Wenn Friese thatsächlich reine Salzsäure erhalten hat, so ist dies nach Beckurts' und Frerichs' Versuchen nicht anders erklärlich, als dass er entweder Rohmaterial mit sehr geringem Arsengehalt bearbeitet hat, oder dass das Arsentrichlorid schon in der ersten Waschflasche zurückgeblieben ist.

1) Monit. de la Pharm. 1896, 32.

2) Chem. Ind. 1896, 487.

3) Apoth. Ztg. 1896, 960.

Im Jahre 1893 veröffentlichte D. Vitali bereits eine Arbeit, worin er die Ansicht aussprach, dass *arsenige Säure im Organismus zu Arsensäure oxydirt* und als solche im Harn abgeschieden würde. Den Beweis für diese Behauptung führte Vitali in der Weise, dass er den Harn eines mit arsenhaltiger Nahrung gefütterten Hundes concentrirte und mit Magnesiamischung fällte. Im Niederschlag konnte durch Auflösen desselben in Salzsäure und Reduction mit arsenfreiem Zink Arsen nachgewiesen werden. Da es nicht bekannt war, dass auch arsenige Säure in den Niederschlag übergehen konnte, hielt Vitali den Beweis der Umwandlung der arsenigen Säure zu Arsensäure für erbracht. Dagegen machte Severi darauf aufmerksam, dass auch arsenige Säure durch Magnesiamischung gefällt würde. Vitali bestätigte diesen Einwurf Severi's, liess aber dahingestellt, ob die arsenige Säure in Form eines unlöslichen Doppelsalzes niedergeschlagen oder ob sie durch das niederfallende Ammonium-Magnesiumphosphat mit zu Boden gerissen würde. Derartige mechanische Fällungen hat man ja oft Gelegenheit zu beobachten. In Folge der zweifelhaften Resultate, die bei Anwendung von Magnesiamischung erhalten wurden, versuchte Severi die Auseinanderhaltung der arsenigen und Arsensäure durch Uranacetat. Erstere sollte hierdurch gelöst bleiben, während letztere gefällt wird. Vitali wies aber nach, dass auch diese Reaction keine Trennung der beiden Oxydationsstufen des Arsens ermöglicht. Vitali<sup>1)</sup> benutzte deshalb die Eigenschaft der arsenigen Säure, von Permanganat oxydirt zu werden, zum Nachweis, dass das Arsen als Arsensäure im Harn ausgeschieden wird. Der mit Magnesiamixtur erhaltene arsenhaltige Niederschlag verbrauchte, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, nur dieselbe Menge  $\frac{1}{100}$  Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung, wie ein zur Kontrolle ebenso behandelter Niederschlag aus arsenfreiem Harn. Dagegen stieg der Verbrauch an Permanganat auf das 7fache, nachdem der in Schwefelsäure gelöste Niederschlag mit schwefliger Säure behandelt und von dieser wiederum befreit worden war. Auch mit Hilfe von Jodlösung konnte das Vorhandensein von Arsensäure nachgewiesen werden. Jod oxydirt arsenige Säure zu Arsensäure. Wenn der Niederschlag von Ammon-Magnesiumphosphat erstere enthielte, so müsste bis zur bleibenden Blaufärbung von Stärke mehr Jod gebraucht werden, als zu einer gleichstarken arsenfreien Controlflüssigkeit. Das ist aber nicht der Fall. Dagegen wurde das 8fache an Jod gebraucht, wenn man den in Schwefelsäure gelösten Niederschlag vorher mit schwefliger Säure behandelt hatte. Sodann gelang es Vitali, das Vorhandensein von Arsensäure nachzuweisen unter Benutzung der Reaction, dass beim Aufeinanderwirken von Arsensäure, Schwefelsäure und Kochsalz Chlor frei wird, welches, durch Jodkalium geleitet, Jod frei macht. Ausser dieser von Rose angegebenen Reaction zeigte er an der auch von

1) Bollett. Chimic. Farm. 1896, 33—41; Pharm. Ztg. 1896, 124.

Rose in seinem Lehrbuch der analytischen Chemie angeführten Fähigkeit des frisch gefällten Eisenoxydes, sich mit arseniger Säure zu einem unlöslichen, mit Arsensäure dagegen zu einem löslichen Salz zu verbinden, dass das ausgeschiedene Arsen sich als Arsensäure vorfindet. Dieses Verhalten der arsenigen Säure erscheint nicht auffällig, wenn man bedenkt, dass sich dieselbe in alkalischer Lösung schon an der Luft oxydirt. Das wird um so leichter geschehen, wenn sie sich in einem so energischen Sauerstoffträger, wie das Blut einer ist, befindet.

Auch C. Laar<sup>1)</sup> hat in Gemeinschaft mit Prof. Binz Versuche über das *chemische Verhalten der arsenigen Säure im thierischen Organismus* angestellt und ist dabei zum Theil zu denselben Resultaten gelangt, wie sie von Vitali erzielt wurden. Die Untersuchungen von Binz und Schulz hatten bereits früher zu dem Ergebnisse geführt, dass die arsenige Säure im Thierkörper, bezw. in Berührung mit frischem, auf Blutwärme gehaltenem Protoplasma, theilweise zu Arsensäure oxydirt, und umgekehrt diese letztere unter denselben Verhältnissen theilweise zu arseniger Säure reducirt werde. Diese Forscher hatten daraus geschlossen, dass die auf Kosten der Organsubstanz fortgesetzt erfolgende gegenseitige Umwandlung der einen Oxydationsstufe in die andere die giftigen sowohl wie auch die heilenden Wirkungen des Arsens bedinge. Um diese von anderer Seite in Zweifel gezogenen Resultate zu controliren, wurden zunächst Oxydationsversuche mit arseniger Säure ausgeführt, und zwar sowohl qualitative als auch quantitative. Das Ergebniss war die völlige Bestätigung des früher Gefundenen. Arsenige Säure in schwach alkalischer Lösung wird unter dem Einfluss der Organ-säfte zu Arsensäure oxydirt und zwar oxydirte Milz 2, gekochte Leber 0,38, Chloroformleber 4, frische Leber bis 25 % der gesammten hinzugefügten arsenigen Säure.

Ueber den *Nachweis des Arsens, Kupfers und Quecksilbers im Harn gesunder Personen* berichtete J. Kossa<sup>2)</sup>. Bei der Untersuchung der Leichentheile eines Kindes auf Gifte gelang es dem Verfasser, mittels des Marsh'schen Apparates Spuren von Arsen in denselben nachzuweisen, obgleich die Möglichkeit einer Vergiftung mit Arsen vollkommen ausgeschlossen war. Die Annahme, dass Arsen, vielleicht auch andere Gifte, normale Bestandtheile des menschlichen Körpers seien, welche vom Organismus, in welchen sie während des Lebens in geringen Mengen gelangt sind, allmählich abgeschieden werden, fand durch die Untersuchung ihre Bestätigung, denn Verf. konnte sowohl in seinem eigenen, wie auch im Harn einer anderen gesunden Person Arsen, Kupfer und Quecksilber darthun. Da im Harn Spuren dieser Gifte nachgewiesen werden konnten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Gifte in grösseren Mengen im menschlichen Körper vor-

1) Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. XXXVI, 275.

2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, 689.



handen sind, von einigen Organen, z. B. der Leber, zurückgehalten und nur allmählich durch die Niere abgeschieden werden. Dieser Befund muss in gerichtlich-medicinischer Hinsicht von grosser Bedeutung sein, denn demzufolge könnte der Nachweis genannter Gifte (in kleinen Mengen) im Menschenkörper nicht mehr als Beweis einer beabsichtigten Vergiftung dienen, abgesehen noch davon, dass selbst kleine Dosen des Giftes bisweilen den Tod bewirken. Das Vorkommen dieser Gifte im menschlichen Körper ist nach Ansicht des Verfassers auf ihre grosse Verbreitung in der Natur zurückzuführen.

Nach Mittheilungen von P. Jannasch <sup>1)</sup> erwies sich zum *Nachweis von Quecksilber in Vergiftungsfällen*, abgesehen von einer möglichen Gewinnung wenigstens mit der Lupe sicher erkennbarer Quecksilberkügelchen, der Quecksilberjodidbeschlag am eigenartigsten und zuverlässigsten. Die aus dem Untersuchungsobject in der üblichen Art erzielte, nicht zu saure Quecksilberlösung wird mit völlig blanken, dünnen Kupferschnitzeln in Berührung gelassen, wobei man das Kölbchen ab und zu in lauwarmes Wasser stellt. Man giesst dann die Flüssigkeit ab, spült mit kaltem Wasser nach, schüttelt den Inhalt auf Fließpapier und tupft mit solchem vorsichtig alles anhaftende Wasser ab, worauf man das Metall in ein 14—16 cm langes und 18—22 mm breites Probierglas giebt und durch Uebersaugen von Luft trocknet. Dieses Rohr wird jetzt, wie eine beigegebene Abbildung zeigt, ausgezogen. Man erhitzt dann vorsichtig über einer zollhohen Flamme, bis die Hauptmenge des sich bildenden Sublimates bei *b* auftritt. Nach dem Erkalten ritzt man das Glas bei *a* an, sprengt den Boden ab und schiebt nun die Röhre, lose von einem Korkring gehalten, in ein Stehcylinderchen, welches ein erbsengrosses Stück Jod enthält. Sobald sich nach Einwirkung der Joddämpfe ein deutlicher Beschlag von scharlachrothem (in dünnen Schichten gelbem) Quecksilberjodid gebildet hat, schneidet man die Röhre bei *a* und bei *c* zur event. Verwendung als Beweisobject ab. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei Anwendung von 0,5 mg  $\text{HgCl}_2$ . Noch empfindlicher ist diese Reaction bei folgender Ausführung: Ein Stückchen Kupferblech von 5—7 mm Kantenlänge wurde mit 0,0001 g  $\text{HgCl}_2$ , gelöst in schwachsaurem Wasser (1 cc), behandelt, dann die Flüssigkeit abgegossen, das Kupfer wie oben getrocknet, auf ein Objectglas gebracht und neben einem halblinsengrossen Stückchen Jod bedeckt 5—10 Minuten sich überlassen. Um das Metall herum bildete sich ein deutlicher Beschlag von Quecksilberjodid, welcher unter dem Mikroskop in Form cylindrischer Tafeln und Oktaeder erscheint. 0,000001 g  $\text{HgCl}_2$  geben noch einen deutlichen Beschlag.

D. Vitali <sup>2)</sup>, welcher sich ebenfalls mit dem *Nachweis sehr kleiner Mengen von Quecksilber in organischen Körpern* beschäftigte, empfahl folgendes Verfahren:

1) Chem. Centralbl. 1896, II. 3; Pharm. Ztg. 1896, 527 (Abbildg.).

2) Chem. Ztg. 1896, 517.

Nach der Zerstörung der organischen Substanz nach der Fresenius'schen und Babo'schen Methode wird die filtrirte Flüssigkeit so viel wie möglich verdampft, ohne dass das Kaliumchlorid oder das vermuthlich anwesende doppelte Kaliumquecksilberchlorid sich in krystallisirtem Zustande abscheiden. Durch die Lösung lässt man ziemlich lange einen Strom Schwefelwasserstoff gehen; dann wird dieselbe an einem mässig warmen Orte einige Stunden stehen gelassen. Das Quecksilbersulfid wird nach dem Absetzen wiederholt durch Abgiessen gewaschen, dann auf dem Wasserbade in einem Porzellanschälchen getrocknet und in Königswasser gelöst; die Lösung wird von freiem Chlor und Salpetersäure durch Verdampfen unter Zufügung von Salzsäure befreit und der bei Anwesenheit des Quecksilbers aus Quecksilberchlorid bestehende Rückstand auf elektrolytischem Wege zersetzt. Die so erhaltene vermuthliche Quecksilberlösung wird nun in ein kleines Porzellanschälchen gebracht, und in denselben werden kleine Stückchen eines Goldblechs und kleine eiserne Parianägel eingetaucht. Das etwa in der Lösung anwesende Quecksilber setzt sich auf dem Golde und nach Vitali's Versuchen zum Theil auch auf den Eisennägeln ab. Nach beinahe einer Stunde, wenn vermuthlich die Absetzung des Quecksilbers vollkommen ist (was man leicht erkennt durch Prüfen eines Tropfens der Lösung mit Schwefelwasserstofflösung), werden die beiden Metalle aus der Flüssigkeit genommen, mit Wasser gewaschen, auf Filtrirpapier getrocknet, in ein 6 cm langes und 6 mm weites Reagirglas eingeführt und bis zur schwachen Glühhitze erwärmt. Das Quecksilber bildet dann in der Nähe des erwärmten Theiles des Glases einen grauen Anflug. Die Stückchen Gold und die Eisennägel werden nun herausgenommen, in das Gläschen wird ein Krystall Jod gebracht und derselbe mässig erwärmt. Die Joddämpfe bilden bei ihrem Zusammentreffen mit dem Quecksilberanflug zuerst einen gelben, dann einen ins Roth übergehenden Ring von Quecksilberjodid. Wurde das Jod im Ueberfluss angewendet, so bildet sich ein brauner Ring, welcher den gelben Ring des Quecksilberjodids verbergen kann. Wenn man aber den Ring noch schwach erwärmt und gleichzeitig mit einem engen spitzigen Glasröhrchen ins Reagensglas ein wenig Luft einbläst, so werden die Dämpfe des überschüssigen Jods verjagt und der Quecksilberjodidring bleibt sichtbar. Durch dieses Verfahren konnte 0.00001 g Quecksilber erkannt werden. Das auf den genannten Metallen abgesetzte Quecksilber kann auch nachgewiesen werden, indem man die gewaschenen und getrockneten Gold- und Eisenstückchen in eine Porzellanschale bringt, dieselbe mit einer kleinen umgekehrten, mit Goldchloridlösung benetzten Porzellanschale überdeckt und dann die untere Schale auf dem Wasserbade erwärmt. War auf den Metallen auch eine noch so kleine Menge Quecksilber abgesetzt, so nimmt die innere Fläche der oberen Schale, wegen der durch die Quecksilberdämpfe verursachten Reduction des Goldes, doch eine violettblaue Farbe an.

Im 13. Bande der „Arbeiten des pharmakologischen Instituts zu Dorpat“ giebt Louis Eckmann<sup>1)</sup> *Mikroskopische Beiträge zur Kenntniss der Quecksilbervergiftung*. Sublimat-Kochsalzlösung, in Paraffinöl suspendirtes Quecksilbersalicylat, Calomelinjection, graue Salbe und graues Oel zeigen dieselbe für Hg bezeichnende Wirkung. Bei allen diesen Präparaten kreist das Gift als Quecksilberoxydalbuminatchloridnatrium im Thierkörper. Bei der Ausscheidung im Darne und in den Nieren kann diese farblose Verbindung zu einem schwarzen Zustande reducirt werden, was weder auf Leichenerscheinung noch auf Eisengehalt beruht. Der Verfasser betont den Zerfall des Hämoglobins bei der Quecksilbervergiftung und den Nachweis des dabei als Hämosiderin in ver-

1) Durch Pharm. Centralh. 1896, 219. (Abbildgn.).

schiedenen Organen frei werdenden Eisens, das sich in den Harnkanälen sogar in Cylinderform finden kann. Beim chemischen Nachweise von Fe und Hg durch Schwärzung mit Schwefelammonium „ergab sich, dass die makroskopische Reaction schärfer ist, als die mikroskopische“.

Befinden sich oder werden in Leichentheilen neben Cyanquecksilber noch flüchtige und durch langes Erwärmen leicht veränderliche Gifte vermuthet, so kann der *Nachweis des Cyanquecksilbers* unter Anwendung der bisherigen Methoden nur schwierig erbracht werden. Für solche Fälle hat D. Vitali<sup>1)</sup> ein neues Verfahren ausgearbeitet, welches sich darauf stützt, dass Magnesiumpulver aus wässrigen Lösungen solcher Salze, deren basischer Bestandtheil stark elektropositiv ist, wie Ammoniak, Hydroxylamin, Quecksilber, Wasserstoff zu entbinden vermag. Dieser wirkt auf das Quecksilbercyanid reducirend unter Quecksilberabscheidung, während sich ausser frei gewordener Blausäure noch Cyanmagnesium gebildet hat. Dieses wird beim Erwärmen nach folgender Gleichung weiter zerlegt:  $\text{Mg}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCN}$ . Zum Nachweis von Quecksilbercyanid braucht man demnach die wasserhaltigen Contenta nur mit Magnesiumpulver zu destilliren, das Destillat in verdünnte reine Natronlauge zu leiten, in welcher dann die Blausäure leicht nachzuweisen ist. Bei eventueller Gegenwart wärmeempfindlicher Gifte beschleunigt man die Destillation in der Weise, dass man das nach kurzer Erwärmung gebildete Cyanmagnesium mit Essigsäure zerlegt und die Blausäure vollends übertreibt.

Dieses Verfahren ist nach H. Gorter<sup>2)</sup> nicht besonders empfehlenswerth; die praktischste Methode ist die Destillation der Untersuchungsobjecte mit Chlornatrium und Oxalsäure. 10 mg Cyanquecksilber sind noch leicht aufzufinden. In dem Gang der Untersuchung findet man also zuerst die Blausäure, später das Quecksilber; umgekehrt wie Dragendorff es angiebt. Gleichzeitig machte Gorter darauf aufmerksam, dass zur Zersetzung von Cyanquecksilber nicht nur starke Säuren geeignet erscheinen, dass vielmehr, wie auch Plugge schon gezeigt hat, verdünnte Schwefelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Salzsäure u. s. w. ebenfalls im Stande sind, CyH frei zu machen.

F. Filsinger<sup>3)</sup> vermochte noch nach 10 Tagen in einem exhumirten Leichnam den *Nachweis von Blausäure* leicht und sicher zu führen. Verf. schreibt über die von ihm ausgeführte Untersuchung: Nach Feststellung der Abwesenheit ungiftiger Cyanide, Ferro- und Ferridcyanalium mittels der Eisen- und Kupferreactionen, geschah die Untersuchung auf Blausäure im Allgemeinen nach den Angaben von Dragendorff durch Destillation im Wasserbade unter Ansäuerung mittels Weinsäure. Die fractionirt aufgefangenen Destillate wurden geprüft: a) durch Ver-

1) Bollett. Chim. Farm. 1896, 737.

2) Pharm. Ztg. 1896, 245.

3) Chem. Ztg. 1896, 305.

setzen mit Natronlauge, Erwärmen, Zufügen einer Auflösung von oxydhaltigem Eisenvitriol und Ansäuern durch Salzsäure, b) durch Versetzen mit etwas Natronlauge und „frischem“ Schwefelammonium, Abdampfen zur Trockne, Auflösen des Rückstandes, Ansäuern durch Salzsäure und Zufügen von Eisenchloridlösung, c) durch Anstellung der Schönbein'schen Guajak-Kupferreaction. Der Magen und Mageninhalt lieferte Destillate, in welchen durch alle 3 Reactionen das Vorhandensein von Blausäure mit voller Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Der Niederschlag von Eisencyanürcyanid war so beträchtlich, dass sogar die quantitative Bestimmung, falls sie verlangt worden wäre, hätte vorgenommen werden können. — Dünndarm und Inhalt ergaben die Berlinerblau- und Rhodanreaction nur undeutlich; die Färbungen waren nur in dickeren Schichten zu erkennen. Dagegen resultirte mit dem Schönbein'schen Reagens noch eine ausserordentlich lebhaftes Blaufärbung. Dasselbe Verhalten liess das Blut und ein kleiner Extractrest im Wasserglase des Vergifteten erkennen.

Kritische Studien über den *Nachweis der Cyanverbindungen in forensischen Fällen* veröffentlichte W. Maisel<sup>1)</sup>. Die sehr empfindliche Blaufärbung einer mit Kupferoxydsalz versetzten Guajak-tinctur durch Cyanwasserstoff ist nur dort mit Sicherheit anwendbar, wo neben Cyanwasserstoff keine leichtflüchtigen Verbindungen wie Alkohol, Aether, Kohlenwasserstoffe, flüchtige Fettsäuren vorhanden sind. Die Probe hat nur als Orientirungsprobe Werth; man dampft das Destillat nach genauer Neutralisation mit Alkali ein und prüft den Verdampfungsrückstand. Die directe Prüfung der beim Erwärmen der Untersuchungsobjecte auftretenden Dämpfe mit Guajakkupfersulfatpapier ist werthlos. — Der sichere Nachweis von Cyanverbindungen verlangt die Destillation der Objecte in feiner Vertheilung mit Wasser im Kohlensäurestrom bei 60—70° unter Zusatz von Natriumcarbonat, wobei die Temperatur auf 100° steigen kann; die auftretenden Dämpfe werden in sehr verdünnte Kalilauge eingeleitet und die so erhaltenen Destillate auf Cyanwasserstoff geprüft nach folgenden zuverlässigsten Methoden:

1. Berlinerblaureaction, auf der Bildung von Ferrocyan bei Gegenwart von Alkali und Ferroferrihydroxyd beruhend; 2. Rhodanprobe mittels Ammoniumsulfid; 3. Nitroprussidprobe mittels Kaliumnitrit, wenig Ferri-chlorid und etwas verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen durchgeführt, wobei Bildung von Nitroprussid erfolgt, welches nach Zusatz von Ammoniak im Filtrat mittels Ammoniumsulfid erkannt wird; 4. Pikrinsäureprobe mittels alkalischer Pikrinsäurelösung unter Erwärmen, wobei granatrothe Färbung eintritt. 5. Die Erkennung von Blausäure und Cyaniden neben Eisencyaniden erfolgt nach Jacquemin durch Prüfung des beim Erhitzen mit Bicarbonat bis zur beginnenden Destillation erhaltenen Destillats auf Blausäure. 6. Der Nachweis von Blausäure und Quecksilbercyanid neben Eisencyaniden erfolgt durch Ausschütteln des mit Weinsäure angesäuerten Objects mit Aether, Alkalischemachen des Aetherextracts mit alkoholischer Kalilauge und Prüfung der von Aether befreiten Lösung nach 5, sowie Nachweis des Quecksilbers

1) Forschungsber. über Lebensm. 1895, 399.

im Rückstand. 7. Nitroprussidnatrium zersetzt sich im Kohlensäurestrom nicht, wohl aber mit überschüssigem Natriumbicarbonat. 8. Die quantitative Bestimmung des Cyanwasserstoffs erfolgt durch Aufsaugen des Cyanwasserstoffs in Schwefelkalium, Entfernung des Ueberschusses durch Bleiglätte und Bestimmung mit Silbernitrat nach Volhard. 9. Cyankalium zersetzt sich nach 3—4 Wochen in Leichentheilen. 10. Eine Veränderung des Oxyhämoglobins nach Eintritt der Cyanverbindungen in den Körper erfolgt nicht sofort und tritt manchmal garnicht ein.

Die *quantitative Bestimmung des Chloroforms in Organtheilen* wurde von B. Fischer<sup>1)</sup> nach Ludwig mit folgender Modification ausgeführt: Eine gewogene Menge von Organtheilen wurde zunächst mit Wasser so lange destillirt, bis man sicher sein konnte, dass alles Chloroform übergegangen war. Alsdann wurde zu dem Destillat — zur Bindung etwa vorhandener freier Salzsäure — reines Calciumcarbonat zugesetzt. Durch die Flüssigkeit wurde alsdann unter Erwärmen auf 60° ein Strom gewaschener Luft gesogen und diese alsdann durch ein lebhaft glühendes Verbrennungsrohr geleitet, während die Verbrennungsproducte in Silbernitratlösung aufgefangen wurden. Nachdem „blinde Versuche“ bewiesen hatten, dass unter diesen Umständen Magen und Mageninhalt nicht Chloroformirter keine flüchtigen Chlorverbindungen ergaben, wurden die Leichentheile untersucht. Wie auch den bisherigen Erfahrungen entspricht, wurde die Hauptmenge des Chloroforms im Blut und Gehirn aufgefunden. Der quantitative Befund wurde in allen Fällen durch die Iconitril-Reaction bestätigt.

Bei der *Prüfung von Leichentheilen auf Alkohol durch die Jodoform-Reaction* hat B. Fischer<sup>1)</sup> wiederholt das Auftreten von Isonitril beobachtet. Der Befund ist nicht auffällig, wenn er auch in der Literatur bisher nicht erwähnt wurde. In diesen Fällen ist es das gebildete Jodoform, welches bei Gegenwart von Aetznatron und primären Aminen zur Bildung des Isonitrils Veranlassung giebt.

Als *neues Reagens auf Alkaloide* empfiehlt A. Jaworowski<sup>2)</sup> folgende Zusammensetzung: 0,3 g vanadinsauren Natrons werden unter Erwärmen in 10 cc destillirten Wassers gelöst und die Lösung abgekühlt. Unabhängig davon werden 0,3 g (krystallisirten) Kupfersulfats in 10 cc destillirten Wassers gelöst, beide Lösungen zusammengeworfen und zur Mischung so viel concentrirte Essigsäure zugesetzt, als zur Lösung des entstandenen Niederschlages (vanadinsaures Kupfer) erforderlich ist. Gewöhnlich ist ein Zusatz von 7—8 Tropfen Essigsäure erforderlich. Die so erhaltene leicht trübe Flüssigkeit wird filtrirt, worauf sie für den Gebrauch fertig ist. Die Mischung hat eine grüne Farbe mit einem Stich in's Gelbliche. Die Anwendung des Reagens ist folgende: Das Alkaloid wird, wenn es als Salz genommen wird, in 4 bis 5 cc Wasser gelöst, ist es aber rein, so werden zu dieser Wassermenge 1 bis

1) Jahresber. d. chem. Unters.-Amtes d. Stadt Breslau.

2) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, No. 20 u. 21.

0 Tropfen verdünnter Essigsäure (1:18) und eine bestimmte Menge des Alkaloids hinzugeben, welches, wenn nöthig durch Erwärmen der Flüssigkeit gelöst wird. Die letztere wird in jedem Falle abgekühlt und mit einem Tropfen des Reagens ersetzt. Zeigt sich nach 15 Minuten kein Niederschlag, so theilt man die Lösung in zwei Theile: dem einen werden nach und nach opfenweise einige weitere Tropfen des Reagens zugefügt, der andere Theil wird bis zum Sieden erhitzt. Wenn im einen oder anderen Falle eine Trübung oder Opalescenz auftritt, so schliesst man aus der Concentration der Alkaloidlösung, zu welcher Gruppe das Alkaloid gehört.

Erste Gruppe (0,00x bis 0,0x %ig. Alkaloidlösung).

Thebain giebt in 0,01 %ig. Lösung sofort schwache Trübung. Der Niederschlag löst sich leicht beim Erwärmen (vor dem Kochen der Flüssigkeit).

Berberin giebt in 0,005 %ig. Lösung sofort eine Trübung. Der Niederschlag ist von gelber Farbe mit einem Stich in's Braune, löst sich leicht beim Erwärmen.

Nicotin giebt in 0,005 %ig. Lösung fast sofort eine Trübung. Der Niederschlag löst sich leicht beim Erwärmen (vor dem Kochen der Flüssigkeit).

Aconitin giebt in 0,005 %ig. Lösung eine Opalescenz nach 5 bis 30 Secunden<sup>1)</sup>. Beim Erwärmen trübt sich die Mischung, Kochen verstärkt die Trübung<sup>2)</sup>. Der Niederschlag ist von dunkelgelber Farbe.

Strychnin giebt in 0,005 %ig. Lösung nach 10 bis 30 Secunden eine Opalescenz. Der Niederschlag löst sich schwer beim Kochen.

Chinin giebt in 0,005 %ig. Lösung nach  $\frac{1}{2}$  Minute schwache Trübung.

Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin gleichen dem Chinin.

Brucin giebt in 0,005 %ig. Lösung nach 2 bis 3 Minuten Opalescenz. Die schwache Löslichkeit des Niederschlages erinnert an Strychnin.

Emetin gleicht dem Brucin und Aconitin.

Apomorphin giebt in 0,0025 %ig. Lösung nach 5 Minuten Opalescenz. Der blaugrüne Niederschlag, der sich beim Erwärmen fast gar nicht löst, nimmt eine dunkelblaue Farbe an.

Nach dem Erkalten der erwärmten Mischung der Alkaloide mit dem Reagens, erscheint die Trübung wieder und verschwindet leicht unter Behandlung mit Essigsäure, wenn es sich handelt um: Aconitin, Chinin, Nicotin, Thebain,

oder dieselbe verschwindet schwer bei: Apomorphin (die Lösung nimmt eine dunkelblaue Färbung an), Berberin, Brucin, Emetin, Strychnin.

Zweite Gruppe (0,x %ig. Alkaloidlösung).

Morphin<sup>3)</sup> wird aus 0,1 %ig. Lösung gefällt,

Sparteïn " " 0,2 " " "

Papaverin " " 0,3 " " "

Atropin " " 0,5 " " "

Narcotin " " 0,5 " " "

Codein " " 0,8 " " "

nach Verlauf von 10 bis 60 Secunden.

1) Aconitin giebt auch in concentrirten Lösungen nur langsam eine Trübung.

2) Die erwähnte Erscheinung tritt auf, wenn die Mischung  $\frac{1}{2}$  Stunde und länger gestanden hat. Dasselbe beobachtet man auch bei anderen Alkaloiden, z. B. Emetin. Uebrigens spielt hierbei sehr oft die Quantität des zugesetzten Reagens eine Rolle.

3) Eine 0,3 %ig. Morphinlösung wird beim Kochen stark opalisirend; beim Erkalten fällt ein feinkörniger Niederschlag heraus.

Beim Kochen opalisiren die Flüssigkeiten: Cocain in 0,5 %ig. und Hyoscin in 0,8 %ig. Lösung.

Dritte Gruppe (Alkaloide gar nicht oder nur aus concentrirteren Lösungen fällbar).

Coffein, Colchicin, Coniin, Cotoin, Narcein, Pilocarpin, Piperin, Solanin, Theobromin, Veratrin.

Eine Mittheilung von A. Beitler<sup>1)</sup> betraf die *digitalinartigen Reactionen von Bestandtheilen der Cortex Cinchonae*, die wiederum die Zuverlässigkeit der Farbenreactionen der Alkaloide in toxischen Fällen in Frage stellen. Bei toxikologischen Uebungsarbeiten an der Universität Strassburg fand man aus den Rückständen der sauren Aetherausschüttelung (Otto-Stas) Reactionen, die von der violettrothen Färbung der Digitalinreactionen nicht zu unterscheiden waren. Es ergab sich, dass nicht etwa die Chinasäure oder Chinovasäure oder das Chinovin, sondern die Chinagerbsäure die Ursache davon war.

Ueber eine *neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide* berichtete C. Kippenberger<sup>2)</sup>. Bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von in wässriger Jodkaliumflüssigkeit gelöstem Jod auf Alkaloidsalze machte derselbe die Beobachtung, dass der Niederschlag von jodwasserstoffsaurem Alkaloidsuperjodid in Aceton sehr leicht löslich ist. Vermischt man eine solche Lösung mit Wasser, so tritt Wiederausscheidung der in Aceton gelösten Verbindung ein. Fügt man aber statt reinen Wassers wässrige Alkalilauge hinzu, so wird das freie Jod gebunden, es bildet sich Alkalijodid neben Alkalijodat und das Alkaloid bleibt als jodwasserstoffsaurer Salz in Lösung, oder es wird, wenn etwas Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure) oder Essigsäure zugegen ist, zum grösseren Theile in das Salz der betreffenden Säure übergeführt. Die Gegenwart von Säure im Ueberschusse führt dann vorhandenes Jodat auf Kosten eines Theiles des Jodids in freies Jod über, welches hierauf durch Zusatz von Thiosulfatlösung zu Jodid gebunden werden kann, so dass die Flüssigkeit nunmehr frei ist von Jodat, das bei der weiteren Behandlung derselben zur Gewinnung des Alkaloides störend sein könnte. Es resultirt somit eine saure wässrige Lösung des Alkaloidsalzes, der nach Abdunsten des Acetons (im Wasserbade) und Freimachen der Base durch Alkalizusatz, diese durch eine passende Ausschüttelungsflüssigkeit (Aether oder besser Chloroform) entzogen werden kann. Diese Methode der Isolirung von Alkaloiden hat Kippenberger mittels der gebräuchlichsten Alkaloide auf ihren praktischen Werth geprüft, wobei absolut quantitative Resultate erzielt wurden. Handelt es sich jedoch um die *Untersuchung von Leichen theilen*, so treten die Reactionen der Ptomaine dem quantitativen Nachweise der Alkaloide störend entgegen, so dass für diesen Zweck ein Arbeitsgang ausgearbeitet werden

1) Arch. d. Pharm. 1897, 187.  
1896, 4 u. 5.

2) Zeitschr. f. analyt. Chem.

musste, im Verlaufe dessen die Proteine bzw. deren Zersetzungsproducte unschädlich gemacht werden. Kippenberger empfiehlt deshalb für die forensische Analyse folgende Methode:

Der aus dem Untersuchungsobject auf irgend eine Weise isolirte Körper, welcher vermuthlich ein Alkaloid ist, der aber noch fremde, den Einzelnachweis störende Verbindungen enthalten kann, wird in saurem Wasser gelöst. Die Lösung, neutralisirt oder schwach alkalisch gemacht, wird sofort mit einer möglichst reichlich Jodkalium enthaltenden wässrigen Jodlösung (man nimmt am besten 12,7 g J, 60 g KJ auf 1 Liter  $H_2O$ ) gefällt und der Niederschlag nach einigem Stehenlassen abfiltrirt (am besten kleines Asbestfilter), mit kaltem Wasser (heisses Wasser löst die Alkaloidverbindung) ausgewaschen und nun mit wenig reinem Aceton behandelt. Man erhält sofort eine durch Jod dunkelbraun gefärbte Lösung, welche nacheinander mit Alkalihydroxydlösung und Säure übersättigt und dann mit Wasser vermischt wird. Die nunmehr kaum gefärbte Flüssigkeit enthält das Alkaloid als saures Salz gelöst; sie wird im Wasserbade gelinde erwärmt, bis das bei 56° siedende Aceton verdunstet ist, hierauf noch warm mit wenig Thiosulfatlösung vermischt (es genügen zumeist einige Tropfen  $\frac{1}{100}$  Normallösung) und nun nach schwachem Uebersättigen durch Natriumcarbonatlösung mit Aether oder besser Chloroform ausgeschüttelt. Dass die Ausschüttelungsarbeit speciell bei Morphin und Narcein etwas verändert werden muss, ergibt sich für den Fachmann von selbst (Ausschüttelung durch Amylalkohol oder Chloroform aus ammoniakalischer Flüssigkeit oder durch alkoholhaltiges Chloroform aus carbonathaltiger Lösung). Da Glykoside mit Jodjodkaliumflüssigkeit nicht reagiren, so bietet die Anwendung dieser Methode gleichzeitig ein Trennungsmittel für Giftstoffe alkaloid- und glykosidartiger Natur.

H. Thoms <sup>1)</sup> hat die von Kippenberger gemachten Angaben auf ihre Brauchbarkeit für die Praxis geprüft und ist zu dem Resultate gelangt, dass das Kippenberger'sche Verfahren den Vorzug vor den bisher zur Ausmittelung von Alkaloiden angewendeten Methoden verdient, weil dasselbe besondere Rücksicht auf die in Leichentheilen häufig sich bildenden Fäulnissalkaloide und sonstige störende Körper nimmt. Er hat weiter gefunden, dass die erwähnte Methode im Vergleich zu den früher gebräuchlichen sehr brauchbare Resultate liefert, und das von Kippenberger aufgestellte System durch Einfügung einiger pharmaceutisch interessanter Giftstoffe erweitert.

Zu einem weniger günstigen Urtheile über die Kippenberger'sche Methode ist H. Beckurts <sup>2)</sup> gelangt. Derselbe hat in Gemeinschaft mit Frerichs das erwähnte Verfahren besonders zur Alkaloidbestimmung in galenischen Präparaten herangezogen und dabei gefunden, dass dasselbe theils zu keinen, theils zu nur ungenügenden Resultaten führt und dass es für die Praxis keine besonderen Vorzüge besitzt. Beckurts schlägt schliesslich die von ihm selbst angegebene acidimetrische Methode als brauchbarer und einfacher vor.

C. Kippenberger <sup>3)</sup> hat im Anschluss an die vorher erwähnten Arbeiten auch die *Titration der Alkaloides mittels Jodlösung* versucht und bestimmte Regeln für dieselbe aufgestellt.

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1896, 8.

2) Apoth. Ztg. 1896, No. 26.

3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1896, 422.



*Nachweis von Morphin in toxikologischen Fällen*; von J. B. Nagelvoort<sup>1)</sup>. Auf Grund zahlreicher Versuche behauptet Verf., Morphin aus verwesenden thierischen Stoffen, selbst nachdem es 50 Tage der zersetzenden Einwirkung der Fäulniss ausgesetzt war, noch nachweisen zu können. Er bestätigt hierdurch die Versuche von Tamba, nach welchem Ptomainen eine zerstörende Wirkung auf Morphin nicht zukommt, und tritt der allgemein verbreiteten Anschauung über das Verschwinden des Morphins in verwesenden thierischen Stoffen entgegen.

Ueber die *Vertheilung des Morphins im Thierkörper* hat Ed. Marquis<sup>2)</sup> Untersuchungen angestellt und gefunden, dass injicirtes Morphin bald in die einzelnen Organe abgeschieden und von ihnen mit grosser Zähigkeit zurückgehalten wird. Der Harn, Dickdarm, Magen und Speichel enthielten insgesamt 12 % und die Leber 30 % des in den Kreislauf einer Katze eingeführten Morphins. Wenn beim Menschen sich diese Vertheilung analog abspielt, so könnten in einem Vergiftungsfalle durch Magenausspülung, Katheterisiren der Blase und Entleerung des Dickdarmes durch Klysma ca. 12 % des injicirten Morphins unschädlich gemacht werden. Deutliche Morphinreaction zeigten auch die Embryonen und gemeinsamen Placenten einer Katze, die mit 0,06 g Morphin vergiftet und welcher 25 Minuten nach der Injection das Blut entzogen worden war. Von Leichentheilen sollen die Nieren und ebenso der Harn für den Morphinnachweis am besten geeignet sein. Ausser dem Kaliumcadmiumjodid, mit welchem Morphinhydrochlorid charakteristische Krystalle bildet, empfiehlt Marquis noch zwei neue Reagentien zum Nachweis des Morphins: 1. Formalinschwefelsäure, 2. Oxymethylsulfonsäure + concentrirte Schwefelsäure; über diese folgen demnächst weitere Mittheilungen.

Von L. Keutmann<sup>3)</sup> wird das Verhalten des Morphins gegen Formalinschwefelsäure zum Nachweis von Formaldehyd benutzt — ob nur in wässriger Lösung, ist nicht angedeutet. Löst man 0,1 g Morphinhydrochlorid in 1 cc concentrirter reiner Schwefelsäure und giebt hierzu das gleiche Volumen einer Formaldehydlösung (1 : 6000) ohne umzuschütteln, so tritt innerhalb einiger Minuten rothviolette Färbung der Flüssigkeit ein. Dieselben Reactionerscheinungen mit Formaldehyd soll auch das Codein veranlassen, während Atropin, Chinin, Coffein, Strychnin und Veratrin dies nicht thun.

Eine *neue Reaction zum Nachweis der Aloë in gerichtlichen Fällen* gab P. Apéry<sup>4)</sup> an. Er kritisirt zunächst die verschiedenen bekannten Methoden; der jüngst veröffentlichten Kremel'schen, welche auf der Verwandelung der Aloins in Chrysaminsäure beruht, wirft er vor, dass das Aloin in den Fällen wo Bleiacetat

1) Amer. Journ. of Pharm. 1896, 814.  
1896, No. 42.

2) Wien. med. Presse

3) Intern. pharm. General-Anz. 1896, 356.

4) L'Union pharmac. Vol. 37, 1896, No. 10.

angewendet werden müsse, zum grossen Theil gefällt werde. Die vom Verf. vorgeschlagene Reaction basirt auf der Einwirkung von Eisenchlorid auf das Harz.

Man erschöpft die fraglichen Präparate (Pasten, Pillen, Pulver etc.) mit Alkohol, filtrirt, dampft das Filtrat ein, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrirt und fällt das Filtrat mit Bleiacetat im Ueberschuss, filtrirt von neuem, engt die Lösung auf dem Wasserbade ein, giebt ein wenig Natriumcarbonat hinzu, um einen Ueberschuss des Bleisalzes zu fällen, filtrirt und neutralisirt die Flüssigkeit durch einige Tropfen Essigsäure und Salpetersäure. Lässt man in die Lösung nun einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung fallen, so bekommt man sofort eine kastanienrothe Färbung, welche um so intensiver ist, je höher der Aloëgehalt des Präparates war. Es lässt sich mit Hilfe dieser Reaction noch das aus 1 Theil Aloë in 3000 Wasser Lösliche nachweisen.

Nach Brouardel geben auch andere Substanzen die Reaction, so beispielweise Kolanüsse, Arekanüsse, Pambotano u. s. w., auch phenolartige Körper geben mit Eisenchlorid bekanntlich eine rothbraune Färbung, Umstände, welche den Werth der vom Verf. vorgeschlagenen Reaction beeinträchtigen. Verf. ist indessen der Ansicht, dass die Aloë in kriminellen Fällen schwerlich je mit den genannten Substanzen in Verbindung verwendet werden wird.

Ueber eine Vergiftung durch *Jalapen-Tinctur* berichtete Medicinalrath Heinrich Prehm<sup>1)</sup>. In den Eingeweiden der exhumirten Leiche war weder Jalapenharz, noch irgend ein organisches oder metallisches Gift zu finden. Es konnte berechnet werden, dass der Verstorbene innerhalb einer halben Stunde ein g Jalapenharz eingenommen hatte. Wie die Section ergab, hatte das Jalapenharz eine heftige Entzündung der Schleimhaut des ganzen Darmkanals hervorgerufen. Dass die chemische Untersuchung kein Jalapenharz in dem geringen Darminhalt nachweisen konnte, wird durch die heftigen und schnellen Entleerungen erklärlich.

G. Dragendorff<sup>2)</sup> hat in weiteren *Beiträgen zur gerichtlichen Chemie* seine im Jahre 1895 begonnenen Mittheilungen über den *chemischen Nachweis organischer Gifte*, welche zum grössten Theile dem neueren Arzneischatz angehören, fortgesetzt. Die charakteristischen Reactionen der einzelnen Stoffe sind folgende:

## II. Amidische Verbindungen.

Pyrodin (Acetylphenylhydrazin), schmilzt bei 128 bis 129° und ist wasser- und alkohollöslich. Auszuschütteln ist es mit Petroläther.

Reactionen: Conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst farblos, beim Erwärmen rosa (kein charakt. Spectrum). Giebt man zur Lösung in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (0,001 g in 6 Tropfen) einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so wird sie carminroth, mit mehr  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  orange (1:30 000).  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  macht obige Lösung in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  himbeerroth (1:40 000), fast ebenso wirkt  $\text{NO}_2\text{H}$ , ferner Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Vanadinschwefelsäure, die etwas mehr carminroth färben.

1) Friedrich's Blätter für gerichtliche Medicin 1896, Heft 2, S. 81; Apoth. Ztg. 1896, 233.

2) Arch. d. Pharm. 1896, 55 u. 81.

In allen diesen Mischungen stellt man spectroscopisch eine leichte Verdunkelung im violetten Theile und ein Band in Grün von  $550-480 \mu$  fest (v. Bunge). Chromathaltige Schwefelsäure ( $0,02 K_2Cr_2O_7$ , 10 cc Wasser, 30 g  $SO_4H_2$ ) wirkt ähnlich (1:60 000), ebenso Ammoniumsulfuranat<sup>1)</sup>, sowie Lafon's Selenschwefelsäure und eine Mischung von 1 Kaliumseleniat in 140  $SO_4H_2$ . Fröhde's Reagens löst zuerst mit orange Farbe, die durch Erwärmen in Purpurroth verwandelt wird (Spectrum wie oben). Erdmann's Reagens macht orange und  $NH_3$  dann roth (1:100 000). Auch hier zeigt sich das Band von  $550-490 \mu$ , aber man sieht hier deutlicher, dass dasselbe eigentlich aus 2 Streifen resp. von  $540-520$  und  $500-490 \mu$  besteht. Auch mit Millon's Reagens sieht man nach einiger Zeit eine lange andauernde Blutrothfärbung eintreten. Chlorwasser macht die Lösung in  $SO_4H_2$  orange (1:6000). — Conc. Salpetersäure löst gleichfalls orange (1:30 000), Liebermann's Reagens prachtvoll purpurroth (1:20 000). Chlorkalk erzeugt in Wasserlösung des P. röthlichgelben Niederschlag, Phosphormolybdänsäure Blaufärbung, Goldchlorid blaugrüne und violette Färbung bei Reduction des Goldes.

**Malakin** (Salicylaldehyd-para-Phenetidin). Seiner leichten Spaltbarkeit wegen durch die Magensäfte zu Salicylaldehyd und Paraphenetidin ist das für die Abscheidung bei Salokoll Gesagte zu beachten. Die hellgelblichen Krystallnadeln schmelzen bei  $92^\circ$ .

Reactionen: Conc.  $SO_4H_2$  löst mit citronengelber Farbe. Beim langsamen Erwärmen mit  $NO_2H$  tritt Orangefärbung, bei stärkerem Erhitzen Farblosigkeit, beim Verdampfen wieder Gelbfärbung ein. — Nach dem Kochen mit HCl giebt die entstehende Lösung mit einem Tropfen Chromatgemisch (siehe beim Pyrodin) weinrothe, mit  $Fe_2Cl_6$  rothviolette Färbung. Die mit HCl erhitze, dann wieder abgekühlte und filtrirte Flüssigkeit giebt mit Chlorkalk violetten Niederschlag. Kocht man M. mit Natronlauge und setzt dann Chlorkalk hinzu, so beobachtet man Rothfärbung. — Mit Chlorwasser gelöst und langsam verdunstet, giebt M. violetten Rückstand, der durch conc. HCl blau wird. — In wässriger und alkoholischer Lösung wird M. durch  $Fe_2Cl_6$  violett gefärbt.

**Lactophenin** (Lactophenetidin). Geht zum Theil als Paramidophenol in den Harn über.

Reactionen: Von concentrirter  $SO_4H_2$  wird L. farblos gelöst, diese Mischung wird durch  $NO_2H$  oder Salpeter roth, dann orange, durch Kaliumnitrit dunkelviolet, durch Lactose blutroth gefärbt. Nach dem Kochen mit HCl (0,1 auf 1 cc) und Verdünnen mit (10 cc) Wasser wird die filtrirte und erkaltete Lösung durch 3 Tropfen Chromatmischung (siehe oben) rubinroth (Ritsert's Reaction für Phenacetin), mit Phenollösung und etwas Chlorkalk wird diese salzsaure Lösung roth und dann durch  $NH_3$  blau (Indophenol). Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die salzsaure Flüssigkeit röthlich, durch  $Fe_2Cl_6$  weinroth. Kocht man L. mit concentrirter HCl eine Minute lang, so wird die durch  $NH_3$  neutralisirte Mischung durch Keirin und eine Spur Kaliumnitrit blau (Anilin). — Mit Salpetersäure (2 cc auf 0,3) verrieben, färbt L. gelb. Verdünnt man nach Ablauf einer Stunde mit Wasser, so scheidet sich eine Masse aus, welche, abfiltrirt und mit warmer alkoholischer Kalilauge gelöst, beim Erkalten rothe Krystalle von Orthonitrophenetidin (Schmelzpunkt  $110,5^\circ$ ) absetzt. — In der mit heissem Wasser bereiteten Lösung (1:100) verursacht Bromwasser Trübung.

**Gallanol** (Gallanilid). Weil auch in Benzol schwer löslich, geschieht die Ausschüttelung besser mit Amylalkohol.

Reactionen: Alkalien lösen Gallanol unter Braun- oder Rothfärbung (1:300 000). In concentrirter  $SO_4H_2$  gelöst, färbt sich G. mit wenig Ammo-

1) 2 cm conc. Schwefelsäure + 0,1 g uransaures Ammonium.

niummolybdat blau, dann schmutzig grün (1:10000), mit Liebermann's Reagens orange (1:60000), mit concentrirter  $\text{NO}_2\text{H}$  gelb. — Gallanol wird in Wasserlösung durch Chlorwasser beim Erwärmen mattroth, dann durch etwas  $\text{NH}_3$  grün, durch mehr rothviolett gefärbt. Chlorkalk bewirkt in wässriger Lösung braune Färbung, die durch  $\text{NH}_3$  auch in rothviolett umgewandelt wird. Setzt man den Chlorkalk zu mit  $\text{HCl}$  angesäuerter wässriger Lösung, so tritt sogleich violette Färbung auf. Eisenvitriol bewirkt in Wasserlösung Dunkelblaufärbung (1:20000), Eisenchlorid blauschwarze Färbung (1:40000), Phosphormolybdänsäure grüne, die auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  tief blau wird (1:20000), Ammoniumvanadinat schwarzblaue. Giebt man zur Wasserlösung Kaliumnitrit, so wird sie gelb, beim Erwärmen orange, durch späteren Zusatz von  $\text{NH}_3$  weinroth. Barytwasser bewirkt grünen Niederschlag an der Luft wie bei Gallussäure und auch gegen Cyankalium verhält sich das Gallanol dieser ähnlich; die rothe Färbung entsteht (an der Luft) sowohl in wässriger wie alkoholischer Lösung.

Analgen (o-Aethoxy-ana-Monobenzoylamidochinolin) Spaltung beginnt theilweise schon im Magen zu Benzoe- resp. Hippursäure und o-Aethoxy-ana-Amidochinolin, von welchem alsdann ein Theil in den Harn übergeht. Schmelzpunct  $208^\circ$ . In Petroläther und Benzol schwer löslich, wird es am besten mit Chloroform ausgeschüttelt und zwar leichter in ammoniakalischer als in saurer Lösung.

Reactionen: Recht charakteristisch ist, dass mit verdünnter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  Analgen eine grüne Lösung giebt, die nach Sättigung mit  $\text{NH}_3$  wieder entfärbt wird, indem ein weisser Niederschlag entsteht, den man durch Chloroform aufnehmen kann. Wird diese farblose Chloroformlösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser geschüttelt, so entzieht dies das Analgen und färbt sich wiederum grün. — Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst gelb, Wasser scheidet aus dieser Lösung gelben Niederschlag ab. Concentrirte  $\text{NO}_2\text{H}$  löst gelb, beim Erhitzen orange, beim Verdunsten bleibt ein orangerother Rückstand. Lafon's Selenschwefelsäure löst mit Violett färbung, Wasser macht dann rothbraun. Setzt man zur Lösung in Vanadinschwefelsäure gleich Wasser, so sieht man Grünfärbung und beim Erwärmen Violett färbung der Lösung. In Chlorwasser gelöst und verdunstet, hinterlässt A. gelben Rückstand. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung gelblich, beim Erwärmen braunroth. Von diesen Reactionen geben namentlich die mit Vanadinschwefelsäure brauchbare Spectra. Man sieht in der grünen Mischung Absorption von Violett her bis  $460\mu$ , in der kirschrothen einen schmalen Streifen in Grün von  $540-525\mu$ .

Thermodin (Acetyl-p-Aethoxyphenylurethan). Schmelzpunct  $86$  bis  $88^\circ$ .

Reactionen: Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst farblos, Zusatz von  $\text{NO}_2\text{H}$  macht die Mischung orange (in einer Lösung mit concentrirter  $\text{HCl}$  giebt dieselbe gelben Niederschlag). Rohrzucker bewirkt in der Lösung mit concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  rothviolette Färbung. Liebermann's Reagens löst mit orangerother Farbe, Fröhde's Reagens anfangs farblos, dann gelb, dann violett (1:40000). In letzterer Mischung bilden sich später gelbe, grüne etc. Farbenringe. Die violette Lösung in Fröhde's Reagens zeigt im Spectrum 3 Bänder resp. in Blaugrün von  $510-490\mu$ , in Blau von  $470-460\mu$ , in Indigo von  $440-430\mu$ . In kurzer Zeit schwindet ersteres und dann zeigt sich in Grün Beschattung von  $580-500\mu$ . Vanadinschwefelsäure macht die Lösung in concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  anfangs hell, später dunkelgrün. Im Spectrum sieht man dementsprechend zwei Bänder von  $475-465\mu$  und von  $440-430\mu$  (ähnlich wirkt Fröhde's Reagens), später kommt noch ein Drittes von  $500-490\mu$  hinzu, während die beiden ersteren allmählich schwinden.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Furfurolwasser geben Gelbfärbung.

Neurodin (Acetyl-p-Oxyphenylurethan) geht innerhalb 3

Stunden nach dem Einnehmen in den Harn über. Schmelzpunkt  $87^{\circ}$ .

Reactionen:  $\text{SO}_4\text{H}_2$  giebt keine charakteristische Färbung, versetzt man die Mischung mit  $\text{NO}_3\text{H}$ , sieht man Orangefärbung wie beim Thermodin, mitunter aber auch noch grüne und rothe Streifungen (1:10000 — kein charakteristisches Spectrum). Kaliumnitrit bewirkt grüne und violette Streifen und später braune Färbung (1:10000). Furfurolzusatz giebt blasse gelbe Färbung. Mit einer Mischung von  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (140) und Kaliumseleniat (1) mischt N. sich gelb, beim Erwärmen grün und blau, zuletzt olivengrün werdend (1:20000). Gegen Vanadinschwefelsäure verhält sich N. dem Thermodin ähnlich und auch im Verhalten gegen Fröhde's Reagens ist eine Ähnlichkeit vorhanden. Auch N. wird mit diesem Reagens schön violett und man sieht zuerst im Spectrum drei Streifen resp. im Roth von  $700-650\mu$ , im Blau von  $470-460$  und im Indigo von  $440-430\mu$ . Später kommt noch das auch beim Thermodin erwähnte Band von  $580-500\mu$  hinzu. Nicht aber sieht man das Band von  $510-490\mu$ , so dass also auch hier die Spectralbeobachtung Thermodin und Neurodin unterscheiden lässt.

Symphorole sind Salze der Coffeinsulfosäure mit Natrium, Lithium, Strontium. Beim Versetzen der in Wasser gelösten Salze mit wenig Schwefelsäure macht sich die leichte Zersetzbarkeit der Coffeinsulfosäure bemerkbar, da bei dem darauffolgenden Ausschütteln mit Benzol nicht Coffeinsulfosäure, sondern lediglich Coffein in Lösung geht. Zum Nachweise der Symphorole neben Coffein schüttelt man zweckmässig zunächst in wässriger Lösung wiederholt mit Benzol das Coffein aus, dann in erhitzter und wieder abgekühlter stark salzsaurer Lösung das durch Spaltung der Coffeinsulfosäure frei gemachte Coffein.

Reactionen: Mit dem Coffein haben die Symphorole die Murexidreaction (1:200000) gemeinsam. Beim Verdunsten der Ausschüttelung rein wässriger Lösungen der freien Coffeinsulfosäure hinterbleibt diese, im Gegensatz zu dem lange Nadeln bildenden Coffein, als amorphe oder höchstens dendritisch verzweigte Masse, die sich vom Coffein insbesondere noch durch ihren Schwefelgehalt unterscheidet; letzterer wird zweckmässig durch die Heparprobe nachgewiesen. Vom Coffein unterscheiden sich die Symphorole des Weiteren dadurch, dass sie in Wasserlösung durch Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, Palladiumchlorür und Silbernitrat nicht gefällt werden.

### III. Glykoside und Bitterstoffe.

Auch bei diesen Körpern ist, wenn nicht an betreffender Stelle besondere Modificationen angegeben sind, der allgemeine Weg zur Ermittlung der Gifte einzuschlagen; nur ist zu bemerken, dass der Verdunstungsrückstand der zweiten und dritten Ausschüttelung vielfach demjenigen der ersten Ausschüttelung zur Untersuchung vorzuziehen ist, da in diesem oft reichlich vorhandene fremde Substanzen die Reactionen unsicher machen. Oefters empfiehlt es sich auch, den Rückstand der ersten Ausschüttelung in der geeigneten Flüssigkeit (Wasser, Alkohol etc.) zu lösen und alsdann durch das entsprechende Lösungsmittel auszuschütteln. Die Ausschüttelung ermöglicht meist ein vollständiges Wiedergewinnen des gesuchten Körpers und es kann dieser aus Harn oder Blut, wenn er auch nur zu einigen tausendstel Procenten darin vorhanden ist, durch das an den betreffenden Stellen

angegebene Ausschüttelungsmittel fast vollständig wieder abgeschieden werden.

**Strophanthin.** Zur Ausschüttelung ist Amylalkohol verwendbar, doch werden durch diesen leicht kleine Mengen fremder Substanzen mit ausgeschieden, welche die charakteristischen Reactionen stören. Kippenberger empfiehlt zur Ausschüttelung eine Mischung gleicher Volumen Aether und Chloroform bei Zusatz von NaCl zur Wasserlösung. Von besonderem Werthe für den Nachweis des St. ist natürlich das Ergebniss einer physiologischen Untersuchung; beim Frosch tritt der Herzstillstand in Systole schon durch 0,00001 g St. ein (Reusing).

**Reactionen:** Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  färbt sich mit Strophanthin sogleich grünlich bis orange, dann schnell roth bis rothbraun, beim Erwärmen dunkelbraun und zuletzt grün<sup>1)</sup> (0,000005). In solchen rothen Mischungen sieht man nach v. Bunge erst bei starker Concentration, während das violette Ende des Spectrums bis 560  $\mu$  absorbirt erscheint, einen schmalen aber intensiven Streifen in Orange von 610 bis 600  $\mu$ . — Erdmann's Reagens löst mit gelbrother (0,0002), bei grösseren Mengen mit brauner Farbe (kein charakteristisches Spectrum), Millon's Reagens giebt keine charakteristische Reaction. Concentrirte  $\text{NO}_2\text{H}$  löst farblos, dann schwach röthlich, beim Erwärmen granat- bis violettroth, dann aber schnell farblos werdend (kein charakteristisches Spectrum). — Fröhde's Reagens, Vanadinschwefelsäure, Selenschwefelsäure verhalten sich der  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ähnlich. — Setzt man zu einer Lösung des Strophanthins in concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  einen Tropfen Furfurolwasser, so färbt sich die Mischung rothviolett (0,00002). Im Spectrum erkennt man dann ein gut begrenztes Band in Gelborange von 600 bis 550  $\mu$ , ein weniger scharf begrenztes Band in Blaugrün von 500 bis 480  $\mu$ , endlich auch das violette Ende bis 450  $\mu$  absorbirt. Concentrirte Salzsäure löst das Strophanthin anfangs farblos, später erscheint ein grünlicher Schimmer, beim Erwärmen gelbgrüne Färbung und zuletzt Abscheidung des gefärbten Productes (das in Alkohol löslich ist). Eine Lösung von Phenol in starker HCl löst beim Erwärmen nach Unverhau violett, später grün (0,0001 bis 0,00016). Strophanthin wird durch Gerbsäure und Jodjodkalium aus seiner Lösung gefällt.

**Adonidin** dient als Mittel gegen Herzkrankheiten wie Strophanthin, mit dem es auch die bei diesem angegebene physiologische Wirkung gemeinsam hat. Zu seiner Ausschüttelung aus der sauren wässerigen Lösung ist Chloroform zu verwenden.

**Reactionen:** Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst Adonidin mit brauner Farbe (0,000002); im Spectrum sahen Brasche und von Bunge eine Absorption des äussersten Violett und ein Band in Blaugrün von 514 bis 478  $\mu$ . — Aehnliche Resultate giebt Fröhde's Reag. Von einer Mischung von gl. T.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Alkohol<sup>2)</sup> wird A. zu intensiv blavioletter Lösung aufgenommen, wobei man im Spectrum zuerst ein Band in Orange von 600 bis 570  $\mu$ , später auch eines in Blaugrün von 510 bis 470  $\mu$ , stark verwaschen zum Violett, wahrnimmt, welches letztere selbst bis 450  $\mu$  verdunkelt erscheint. Giebt man zu dieser Mischung einen Tropfen wässriger Lösung von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , so entsteht intensiv blaugrüne Färbung, wie bei Lafon's Digitalin-Reaction<sup>3)</sup>, wobei die erwähnten Absorptionen des Spectrums bis auf die in Violett verschwinden.

1) Auch nach Wasserzusatz tritt die Grünfärbung schnell ein (0,00005), ebenso nach Zugabe einer sehr verd. Lösung von Eisenchlorid.

2) Besser 5 : 4 gemischt.

3) Nach Kobert geben auch Oleandrin und Sapotoxin die Reaction.

Mischt man eine alkoholische Lösung von A. mit Selenschwefelsäure, so wird sie himmelblau gefärbt und zeigt im Spectrum einen scharf begrenzten Streifen in Orange (680 bis 608  $\mu$ ), der auch dann bleibt, wenn die Lösung bei längerem Stehen grün wird (0,00002). — Concentrirte Salzsäure löst A. in einigen Minuten rosa, nach einiger Zeit oder beim Erwärmen grün werdend (0,000005). Uebergiesst man A. mit einer Mischung aus zwei Theilen Alkohol und zehn Theilen starker HCl, oder mischt man die alkoholische Lösung desselben mit starker HCl, so zeigt sich leuchtendes Rosaviolett und später grüner Niederschlag (0,000005), wobei im Spectrum ähnliches wie bei der Mischung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Alkohol beobachtet wird. —  $\text{NO}_2\text{H}$  löst braun, später gelb, rauchende Säure farblos. — Mischt man eine Lösung des A. in verdünntem Weingeist mit verdünnter Schwefelsäure und Phosphormolybdän- — oder Metawolfram- oder Gerbsäure, so tritt ein Niederschlag ein.

**Helleborein.** Von der Ausschüttelung, die am besten mit Amylalkohol geschieht, wird zweckmässig die wässrige Flüssigkeit genau neutralisirt, da durch die mitausgeschüttelte Säure beim Verdunsten des Amylalkohols häufig Zersetzung des Helleboreins eintritt, die sich durch plötzliche Grünfärbung des Rückstandes bemerkbar macht.

Reactionen: Helleborein löst sich in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  anfangs gelb-, später dunkelbraun (0,00001), ohne dass ein charakteristisches Spectrum erkannt würde. Fröhde's Reagens nimmt gleichfalls zu brauner Lösung auf, die aber eine Absorption in Blaugrün (496 bis 481  $\mu$ ) und Verdunkelung am violetten Ende des Spectrums zeigt. Weniger deutlich sieht man das Band in den braunen Mischungen des H. mit  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , Erdmann's Reagens und Vanadinschwefelsäure.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  plus Brom geben intensivrothbraune Mischung mit einer schwachen Absorption in Grün. In einer Mischung aus  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Alkohol wird H. blassrosa, beim Erwärmen dunkler (0,0005) und wenn letztere Lösung noch eine Spur Jodkalium enthält (1,0  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 0,7 Alkohol, 0,1 einer 10 %ig. Lösung von KJ), so tritt innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde schön dunkelrosa Färbung ein. — Recht charakteristische Reactionen kann man auf Grundlage der Thatsache erlangen, dass H. beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure sich spaltet, indem Helleboretin entsteht. Die Flüssigkeit nimmt dabei tiefblaue Färbung an. v. Bunge beobachtete im Spectrum derselben ein Band in Grün von 552 bis 517  $\mu$  (0,00009), das auch bleibt, wenn man etwas  $\text{NO}_2\text{H}$  zugesetzt und dadurch blauviolette Färbung veranlasst hat. Mit Brom nimmt die (blaue) Lösung in alkohol. HCl rothe Färbung an, wobei das Band in Grün schwindet und nur eine Verdunkelung in Violett und Blau gesehen wird. — Concentrirte wässrige Salzsäure löst farblos, später zeigt sich ein röthlicher Schimmer. Erhitzt man mit der HCl, so erfolgt auch hier Spaltung unter Abscheidung von Helleboretin. Auch dieses giebt dann nach Aufnahme in Alkohol die oben erwähnten Reactionen. —  $\text{NO}_2\text{H}$  färbt vorübergehend braungelb, Phosphormolybdän-, Metawolfram- und Gerbsäure fällen das H. aus sauren wässrigen Lösungen.

**Convallamarin.** Durch Ausschütteln mit Petroläther oder Benzol können aus 100 cc Harn oder Blut bis 0,002 % wiedergewonnen werden.

Reactionen: Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst mit gelbbrauner Farbe und es erfolgt allmählich unter Wasseranziehung aus der Luft, resp. nach vorsichtigem Zusatz von Wasser dunkelrosa, dann violette oder blauviolette Färbung. So lange die Flüssigkeit bräunlich war, sah Brasche eine Absorption von Violett und ein Dunkelheitsmaximum in Grün von 512 bis 484  $\mu$ , nach Eintritt der Violettfärbung ein Band in Gelb von 570 bis 548  $\mu$  nebst schmalen Streifen in Orange auf 610  $\mu$ . — Concentrirte Salzsäure löst in der

Kälte mit rothgelber, beim Erwärmen granatrother Farbe (0,00005).  $\text{NO}_2\text{H}$  färbt nicht sehr intensiv röthlich.

**Digitonin ist mit Amylalkohol auszuschütteln.**

Reactionen: Digitonin löst sich in concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mit schön rother Farbe, allmählich dunkler, zuletzt rothviolett werdend (0,00002). Im Spectrum sah Brasche ein undeutliches Band von 500 bis 486  $\mu$  in Grün. — Concentrirte Salzsäure löst anfangs mit schwach gelber, beim Erwärmen mit granatrother Farbe.  $\text{NO}_2\text{H}$  nimmt zu farbloser Lösung auf. — Dass es auch beim Kochen mit verdünnter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  oder  $\text{HCl}$  allmählich rothe Lösungen giebt und die Wirkungen des Digitalins auf's Herz nicht theilt, kann zur Unterscheidung von diesem benutzt werden.

**Digitalin ist mit Amylalkohol auszuschütteln.** Es gelangten vier verschiedene Präparate zur Prüfung: 1 = Digitalinum verum (Kiliani) von Böhrringer und Söhne in Mannheim: 1894. 2 = Digitalinum pur. cryst. von Merck in Darmstadt. 3 = Digitalinum pulv. von Zimmer u. Co. in Frankfurt a. M.; 1893. 4 = Digitalinum pur. alb. von Zimmer u. Co. in Frankfurt a. M.; 1889.

Reactionen: Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst 1 mit grüngelber Farbe, die dann in Goldgelb, Braungelb und Roth übergeht, während ein Zusatz geringer Mengen von  $\text{NO}_2\text{H}$ , Br oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  prachtvoll blauviolett macht (0,000003). Auch englische Schwefelsäure des Handels und Erdmann's Reagens geben letztere Färbung, die sich auch durch Fröhde's Reagens erlangen lässt. Die Präparate 2 und 3 gaben diese Farbenreactionen ebenfalls, nur waren die Färbungen — besonders bei 2 — nicht so charakteristisch, so dass, um sie deutlich zu erlangen, grössere Mengen (von 2 bis 0,00005, von 3 bis 0,000005) erforderlich waren. Präparat 4 gab selbst mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Br nur wenig befriedigende Reactionen. In Bezug auf die Spectra dieser Farbenmischungen ermittelte Brasche, dass sie im Allgemeinen minder ausgesprochen, als die mit französischen Digitalinen erhalten werden. Die Schwefelsäuremischung zeigt kein Absorptionsband, französisches Digitalin giebt Absorption in Blau (493—478  $\mu$ ), die Mischung mit Erdmann's Reagens oder  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$  nur schwach angedeutet 3 Bänder, welche Brasche bei Anwendung von französischem Digitalin deutlich resp. in Blau (493—478  $\mu$ ), Grüngelb 540—528  $\mu$ ) und Gelb (586—570  $\mu$ ) wahrnahm, und zwar so, dass das letztere mit der Zeit an Intensität zu-, die ersteren abnahmen. Auch in der Mischung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Br}$ , die vorzugsweise das Band in Blau und Gelb — letzteres verschoben auf 570—560  $\mu$  — zeigte, gab deutsches weniger deutliche Bilder, wie das französische Digitalin. — Dass deutsches Digitalin die Lafon'sche Digitalinreaction, die Kobert mit Digitoxin, Oleandrin und Sapotoxin, Unverhau auch mit Strophanthin erhielten, nicht theilt, mag hier besonders hervorgehoben werden<sup>1)</sup>. — Concentrirte Salzsäure löste das Präparat 1 gelbgrün (0,0001), 2 und 3 schwach grüngelb, 4 in der Kälte farblos. — Die hier beobachteten Differenzen sind wohl vorzugsweise durch den Umstand zu erklären, dass nur ein Theil dieser Präparate (namentlich 1) aus Digitalisamen dargestellt sind. Dass in diesen wesentlich andere Bestandtheile wie in den Blättern sich finden, hat Kiliani (Ph. C. 36, 536) hervorgehoben. Soweit die französischen Präparate Lafon's Reaction geben, ist wohl anzunehmen, dass sie aus Blättern stammen, denn nur diese enthalten nach Kiliani Digitoxin, welches sicher — vielleicht allein unter den Digitalisglykosiden — diese Reaction giebt.

1) Brasche erhielt in der blaugrünen Mischung, die man nach kurzem Erwärmen des französischen Digitalins mit gl. Volumen Alkohol und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und dann Zusatz von verdünnter Lösung von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  erhält, kein charakteristisches Spectrum. Wohl aber sah er, wenn er mit Alkohol und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  allein bis zur Gelbfärbung erhitzt hatte, ein Band in Blau (475—467  $\mu$ ).



**Saponin, Sapotoxin und Quillajasäure.** Dieselben werden nach Unverhau am leichtesten durch Amylalkohol aufgenommen.

**Reactionen:** Nach Versuchen Brasche's erfolgt die Rothfärbung, welche Saponin beim Stehen der Schwefelsäurelösung in 1 bis 2 Stunden bewirkt, besser und schneller, wenn man zu 10 bis 12 Tropfen der  $\text{SO}_4\text{H}_2$ -Lösung 1 bis 2 Tropfen Wasser zusetzt. Das Spectrum zeigt dabei eine Verdunkelung der violetten Seite bis 570 und ein Dunkelheitsmaximum von 552–527  $\mu$ <sup>1)</sup>. — Beim Sapotoxin (siehe auch unter Digitalin) nahm Brasche in der Schwefelsäuremischung meistens mehr oder minder deutlich Bänder in Grün zwischen 538 und 515  $\mu$  wahr. — Bei Quillajasäure (Schwefelsäuremischung) beobachtete er Absorptionen in Gelb zwischen 586 und 552  $\mu$ , auch wohl Verdunkelung in Violett und Blau (496 bis 470  $\mu$ ).

**Phloridzin.** Durch seinen Genuss soll ohne Störung des Allgemeinbefindens Diabetes simulirt werden können, ein Umstand, der bei der Untersuchung Militärpflichtiger allenfalls zu beachten wäre. Aus 100 cc Harn lassen sich durch Amylalkohol noch 0,001 g Phloridzin wiedergewinnen.

**Reactionen:** Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst gelb, dann roth, beim Erwärmen braun (0,00002). Die rothe Mischung lässt nach v. Bunge ein Band in Blau von 485 bis 460  $\mu$  erkennen. Fröhde's Reagens färbt sich mit Phloridzin königsblau (0,000005), später grün, wobei das Spectrum ein Band in Orange von 630 bis 590  $\mu$  (v. Bunge-Gänge sah ein Band von 620 bis 556  $\mu$  mit einem Maximum bei 586) und ein zweites in Blaugrün von 530 bis 490  $\mu$  (Gänge 520 bis 453  $\mu$  mit Maximum bei 480  $\mu$ ) zeigt. Vanadinschwefelsäure färbt beim Erwärmen roth bis rothviolett (0,00002). — Concentrirte  $\text{NO}_3\text{H}$  wird mit Phloridzin tiefgrün, dann dunkelbraun (rauchende Säure roth, diese Mischung hat im Spectrum eine leise Beschattung in Grün von 550 bis 500  $\mu$ ). — Eisenchlorid färbt Phloridzin in Wasserlösung (besser 1 Th.  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in 10 Th. Alkohol) braunviolett (0,000015). Im Spectrum ist nichts Charakteristisches zu sehen. — Brombromkalium bewirkt in alkoholischer Lösung von Phloridzin Niederschlag.

**Amygdalin.** Bei Anwendung grösserer Dosen geht ein Theil desselben unzersetzt in den Harn über, aus dem es durch Amylalkohol wiedergewonnen werden kann.

**Reactionen.** Die Lösung von Amygdalin in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  nimmt allmählich rothe Farbe an (0,00005), erwärmt man, so erfolgt die Färbung schneller und schreitet bis zum Kirschroth vor. Im Spectrum sah v. Bunge einen Streifen in Gelbgrün von 580 bis 550  $\mu$  (Gänge 605 bis 557  $\mu$  mit Maximum bei 573). Giebt man zur Mischung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  eine geringe Menge  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , so tritt schnell dunkelkirschrothe Färbung (Spectralstreifen dunkler und etwas breiter) ein, der später Violett und Grün folgt (0,0001). Andere Gruppenreagentien, welche  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthalten, geben ähnliche Färbungen wie diese allein.

**Hesperidin.** Wegen seiner Nichtlöslichkeit in den Ausschüttelungsmitteln empfiehlt es sich, dasselbe in verdünnter Natronlauge zu lösen und aus dieser Lösung mit HCl zu fällen.

**Reactionen.** Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst mit orange Farbe, die auch beim Erwärmen bleibt (0,0001). Im Spectrum hat man eine Absorption des Violett und einen Streifen in Grün von 530 bis 490  $\mu$ . Fröhde's Reagens

1) Dies gilt für Saponin, welches nach der Methode von Stütz dargestellt wurde. Nach älteren Methoden bereitete Saponine gaben je nach der Abstammung etwas verschiedene Spectra.

löst rothbraun (kein charakteristisches Spectrum) und Zusatz eines Tropfens verdünnter HCl färbt dann Blau und Grün (0,00002). Vanadinschwefelsäure und Erdmann's Reagens lösen dunkelgelb (0,0001). — Hesperidin, in verdünnter Kalilauge gelöst und bis zur Trockne gebracht, färbt sich nach Hoffmann und Will roth und violett. Schöner erhielt Unverhau diese Reaction, wenn er nur mit Kalilauge eine Zeit lang erhitze und dann nach dem Abkühlen concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  zufügte (0,00004). — Wird Hesperidin mit concentrirter Kalilauge bis zur Schmelzung und Entfärbung der ursprünglich gelben Mischung erhitzt, so entsteht Protocatechusäure, die mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  grün oder nach Zusatz von Sodalösung grün, blau und violettroth gefärbt wird. — Erhitzt man (Tiemann und Will) Hesperidin mit Wasser und Natriumamalgam einige Minuten und versetzt dann mit HCl, so entsteht ein in Alkohol rothviolett löslicher Niederschlag.

#### Ononin. Amylalkohol löst reichlich.

Reactionen: Concentrirte reine  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst farblos, aber geringe Verunreinigungen oder Zusätze von Ferriverbindungen geben lebhaftes Rothfärbung. Mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und wenig  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  können 0,0001 g, mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\text{MnO}_2$  0,000015 g so erkannt werden. Letztere Mischung zeigt im Spectrum 2 Streifen, resp. in Blaugrün von 510 bis 490  $\mu$  und in Grün von 560 bis 540  $\mu$ . Erdmann's und Fröhde's Reagentien geben (bei 0,00005) gelbliche, später rothe Färbung<sup>1)</sup> mit schwacher Absorption in Grün (570 bis 548  $\mu$ ). Vanadinschwefelsäure und ebenso  $\text{SO}_4\text{H}_2$  +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bewirken Violett- oder Weinrothe Färbungen ohne charakteristisches Spectrum (0,00005). — Löst man O. in wenig concentrirter Kalilauge, so bewirkt nach dem Verdampfen concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  Blaufärbung, die schnell in Grün übergeht. Im Spectrum beobachtete von Bunge ausser leichter allgemeiner Beschattung Absorption in Violett bis 450  $\mu$  und ein Band in Roth von 690 bis 660  $\mu$ . Hat man die Kalilauge nicht vollständig verdampft, so sieht man mitunter schnell vorübergehend blaue, grüne und rothe Färbung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , und Rothfärbung beobachtete Unverhau auch nach Zusatz von Wasser zur grünen Mischung (0,0005). — Uranschwefelsäure (1 Theil uransaures Ammon, 20 Theile  $\text{SO}_4\text{H}_2$ <sup>2)</sup> wird durch O. violett (0,00002). Concentrirte Salzsäure löst grüngelb (0,0002), concentrirte  $\text{NO}_3\text{H}$ , noch deutlicher rauchende Säure, grün.

Condurangin. Zur Ausschüttelung ist Chloroform oder Benzol zu verwenden.

Reactionen: Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst C. tiefroth, später dunkelbraun (0,00001). Im Spectrum beobachtete Brasche ein Band in Grünblau von 509 bis 478  $\mu$ , bei concentrirten Mischungen allmählich mit einer Verdunkelung in Violett zusammenfallend. Fröhde's Reagens bewirkt in wässriger Lösung des C. Grünfärbung und Abscheidung grünen Niederschlages (0,0001). Mischt man zu alkoholischer Lösung von C. etwas Selenschwefelsäure, so färbt sie braun und dann blaugrün, beim Erwärmen intensiv grün (0,0005). Lässt man eine Mischung gl. Vol. Alkohol und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf C. einwirken, so wird sie rothbraun und nach fernerm Zusatz von etwas  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  innerhalb  $\frac{1}{4}$  Stunde grünblau (0,00002). — Concentrirte Salzsäure löst, namentlich beim Erwärmen, mit grünlicher Färbung, Salzsäure plus Phenol machen gelbgrün und beim Erwärmen schwach violett (0,0002). — Concentrirte  $\text{NO}_3\text{H}$  löst gelb, rauchende beim Erwärmen roth bis rothviolett (0,0005). — Jodjodkalium, Brombromkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid, auch viele Chloride und Sulfate fällen C. aus Wasserlösungen.

Podophyllin. Die Wirkung des als Abführmittel dienenden Medicamentes ist dem in ihm vorhandenen Pikropodophyllin und

1) Späterer Zusatz von HCl macht die Mischung mit Fröhde's Reagens kirschroth (0,0001). 2) Arb. d. Pharmakol. Inst. zu Dorpat H. 4 (1890).

Podophyllotoxin zuzuschreiben. Die bei letzterem angegebenen Reactionen gelten im Wesentlichen auch für das Podophyllin.

**Podophyllotoxin.** Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser empfiehlt es sich, vor dem Ausschütteln mit Petroläther die Vorbereitungen dazu in der bei den Estern des Naphthols etc. angegebenen Weise vorzunehmen.

**Reactionen:** Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst Podophyllotoxin mit gelbbranner, später dunkelbrauner Farbe auf (0,000004) und ebenso verhalten sich die übrigen Reagentien, welche  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthalten. Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , J, Br etc. zur Lösung in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bewirken ebenso wenig weitere Veränderungen wie Zusatz von HCl zur Lösung in Fröhde's Reagens. Die Spectra dieser Mischungen boten nichts Charakteristisches dar. — Concentrirte  $\text{NO}_2\text{H}$  färbt sogleich roth, dann rothbraun und gelb (0,00001). Unverhau erhielt die Reaction besser durch Zusatz eines Tropfens  $\text{NO}_2\text{H}$  in eine Lösung des P. in Eisessig (0,00005). HCl löst gelb. — In der Alkohollösung des P. bewirkt  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  grüngelbe Färbung.

**Pikropodophyllin.** Zum Ausschütteln verwende man Chloroform.

**Reactionen:** Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst roth, später dunkelbraun, mitunter am Rande violett durchscheinend, beim Erwärmen dunkelbraunroth (0,000003), alkoholische Schwefelsäure löst mit schwacher Violettfröbung (0,00001); auch Zusätze von Br oder J zur Lösung in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  rufen violette Färbungen hervor (0,00005), Fröhde's Reagens wird durch P. rothbraun und dann auf Zusatz von etwas verdünnter HCl schön violett (0,00005). Während bei ersteren Reactionen kein charakteristisches Spectrum beobachtet wird, sieht man bei der letzterwähnten einen schwachen Streifen in Rothorange von 650—680  $\mu$ . Uranschwefelsäure (siehe beim Ononin) löst beim Erwärmen intensiv violettroth (0,000003 — kein charakteristisches Spectrum). — Concentrirte  $\text{NO}_2\text{H}$  löst braun, dann röthlich, zuletzt gelb werdend (0,00002).

**Cotoin.** Vor dem Ausschütteln mit Petroläther verfähre man in der bei den Estern des Naphthols etc. angegebenen Weise.

**Reactionen:** Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst mit citronengelber Farbe, beim Erwärmen dunkler werdend (0,000003). Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ist ohne Einfluss auf die Färbung. Auch andere Gruppenreagentien, welche  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthalten, geben gelbe Mischungen (Titanschwefelsäure mehr bräunliche,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  plus  $\text{KNO}_3$  braune). Das Spectrum dieser Mischungen bietet nichts Charakteristisches dar. — Concentrirte  $\text{NO}_2\text{H}$  löst grüngelb, dann bräunlich und zuletzt blutroth<sup>1)</sup> werdend. Wasserzusatz bewirkt Abscheidung einer dunkelrothen Substanz (0,000003). Schöner ist die Reaction, wenn man in Eisessig löst und dann erst concentrirte  $\text{NO}_2\text{H}$  zusetzt. Die lange anhaltende Rothfärbung (0,00001) ist durch ein schlecht begrenztes Spectralband in Grün von 546 bis 478  $\mu$  charakterisirt. Rauchende  $\text{NO}_2\text{H}$ , auf Cotoin gegossen, bewirkt dunkelgrüne, dann gelbrothe und braune Färbungen. — Alkoholische (weniger gut wässrige) Lösung von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  wird durch C. braunschwarz (0,000003). — Brombromkalium fällt Cotoin gelbweiss und in heissbereiteter Lösung des C. wird Silber- und Goldsalz und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, reducirt.

**Paracotoin.** Die Isolirung erfolge ganz wie bei Cotoin.

**Reactionen:** Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst dunkelgelb, beim Erwärmen braungelb (0,000005). Titanschwefelsäure grünbraun, Uranschwefelsäure dunkelgelb, beim Erwärmen röthlich (0,00002). Bei keiner dieser Reaction

1) Bei Podophyllotoxin und Pikropodophyllin sieht man die Rothfärbung schnell vorübergehen, beim Cotoin erst langsam eintreten.

wird ein charakteristisches Spectrum erhalten. — Concentrirte  $\text{NO}_2\text{H}$  wird durch käufliches P.<sup>1)</sup> anfangs gelb, dann grün, schneller beim Erwärmen (0,000015). Besonders gut gelingt diese Farbenreaction auch hier in der Lösung von P. in Eisessig (0,00005). Im Spectrum der Mischung ist anfangs von Violett bis über Blau, später auch Roth verdunkelt, so dass nur Orange, Gelb und ein Theil von Grün sichtbar bleibt. — Brombromkalium fällt aus alkoholischer Lösung des P. rothen Niederschlag.

Leucotin ist wie Cotoin und Paracotin Bestandtheil der echten und der falschen als Antidiarrhoicum dienenden Cotorinde. Das Präparat des Handels besteht aus zwei Bestandtheilen, von denen der eine in Alkohol löslich und in Aether unlöslich ist, während sich der andere gerade umgekehrt verhält. Von Benzol und Chloroform werden beide aufgenommen.

Reactionen:  $\text{SO}_4\text{H}_2$  färbt intensiv gelb; Zusatz einer Lösung von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  zu dieser Mischung bewirkt weissen Niederschlag, während die Flüssigkeit röthlich und auf Zusatz von mehr  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  dunkelroth wird. Bei dem in Aether unlöslichen Antheile wird diese Mischung beim Erwärmen intensiv grün.

Peucedanin. Zur Ausschüttelung ist Petroläther geeignet.

Reactionen: Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und alle Gruppenreagentien, welche diese enthalten<sup>2)</sup>, lösen mit grüngelber Farbe bei lebhafter blaugrüner Fluorescenz (0,000002). Diese Lösung wird allmählich gelb. Im Spectrum sieht man nur Verdunkelung der violetten Seite bis ca.  $460 \mu$ .  $\text{SO}_4\text{H}_2$  plus  $\text{MnO}_2$  macht schön grün (0,00003). Salz- und Salpetersäure geben keine charakteristischen Reactionen.

Ostruthin ist mit Petroläther auszuschütteln.

Reactionen: Concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , Fröhde's und Erdmann's Reagentien lösen zu blassgelber, später blauröthlicher Lösung mit intensiver Fluorescenz in Blau (0,000001), die erst beim Erwärmen schwindet.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  plus  $\text{MnO}_2$  färben (0,000004), ebenso wie Vanadinschwefelsäure (0,000002) und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  plus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,0000025) sich mit O blau und erstere Mischung wird beim Erwärmen grasgrün. Im Spectrum der blauen Mischungen sah Brasche eine Absorption von Violett etc. bis  $454 \mu$  und ein Band in Orange von 635 bis  $570 \mu$  (v. Bunge 620 bis  $550 \mu$ ). Uranschwefelsäure verhält sich anfangs wie  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , aber die Mischung wird beim Stehen allmählich hellblau und dann dunkelgrün (0,0002). — Concentrirte  $\text{NO}_2\text{H}$  und Salzsäure geben keine sehr charakteristischen Reactionen.

#### IV. Alkaloids.

Quebrachoalkaloide. Da in der Quebrachorinde einige Alkaloids vorkommen, welche in einzelnen Reactionen denen des Strychnins und Brucins ähnlich sind, wurde nach einigen charakteristischeren Reactionen gesucht. Zum Ausschütteln der einzelnen nachfolgenden Alkaloids dient Benzol oder Chloroform.

Reactionen: Quebrachin. Wie schon Brasche mitgetheilt hat, kann die Blaufärbung des Quebrachins, welche man am besten in der Lösung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf Zusatz von wenig Vanadinschwefelsäure erhält, zur spectroscopischen Unterscheidung von Quebrachin und Strychnin verwendet werden. Man sieht bei ersterem ein Band in Orange gelb von 616–648  $\mu$ , aber keine Verdunkelung der violetten Seite des Spectrums. Wenn dann später eine

1) Die Reaction kommt eigentlich dem Oxyleucotin zu, welches das Paracotin in der Rinde begleitet und schwer von demselben vollständig getrennt werden kann. 2) Vanadinschwefelsäure vorübergehend blaugrün ohne charakteristisches Spectrum.

mehr blaugrüne Färbung der Mischung eingetreten ist, zeigt sich neben Verdunkelung in Violett ein schmäleres Band in Orange von  $606-586 \mu$ , wobei leise angedeutet und für kurze Zeit auch noch einige Absorptionsstreifen in Grün erkennbar sind. Beim Strychnin tritt zuerst das Band von  $596-548 \mu$  in Gelb ein, dies bläst dann beim Rothviolettwerden der Mischung ab, später findet sich ein Band in Grün von  $524-509 \mu$  und dies dehnt sich, nachdem die Orangefärbung eingetreten, bis  $478 \mu$  aus. Bei der Reaction mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{HNO}_3$  zeigt die grasgrüne, später blaugrüne Flüssigkeit vorübergehend ein Band von  $616-548 \mu$  in Orange und Gelb nebst Absorption in Violett, das man auch in der blauen Mischung des Quebrachin mit Fröhde's Reagens sieht. Wenn dieselbe in Blaugrün übergegangen, so zeigt sich Roth bis  $538 \mu$  und das äusserste Violett verdunkelt. Nachdem die Mischung ganz grün geworden, ist nur noch Violett verdunkelt. Ähnliches beobachtet man, wenn auch nur undeutlich, bei Behandlung von Quebrachin mit Flückiger's Chromatschwefelsäure (die beim Strychnin anfangs eine Absorption in Orange bis Blau von  $610-478 \mu$  und später ein Band in Grünblau von  $524-478 \mu$  erkennen lässt). Sehr wichtig ist auch zum Unterschied von Quebrachin und Strychnin die kirschrothe Reaction des ersteren mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Rohrzucker (Sirup), bei der man ein Band in Grünblau von  $509-484 \mu$  und Beschattung der violetten Seite wahrnimmt. Diese Versuche hat später auch Mesing wiederholt.

**Aspidospermin.** Für dieses Alkaloid hatte schon Fraude die Reaction beim Kochen mit Perchlorsäure spectroscopisch controlirt und auf die Unterschiede zwischen A., Strychnin und Brucin aufmerksam gemacht. Auch Brasche hat dieselbe, die er wie Czerniewski lieber durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) und Kaliumchlorat hervorruft, empfohlen. Er sah die charakteristische Absorption des Aspidospermin in Gelbgrün von  $548-493 \mu$ , beim Brucin trat dieselbe weniger deutlich hervor, beim Strychnin beobachtete er sie von  $528-493 \mu$ . Mesing hat nun gefunden, dass auch käufliches Quebrachin, Quebrachamin und Hypoquebrachamin mit Perchlorsäure etc. Färbungen hervorrufen, aber sie waren nicht so intensiv, dass im Spectrum eine Absorption zu erkennen war (Verunreinigungen mit Aspidospermin?).

**Quebrachamin.** Goldchlorid fällt fleischfarbenen amorphen Niederschlag. In der blauen Mischung mit Fröhde's Reagens erhält man ein Spectrum, ähnlich dem des Quebrachins, in der rothen Mischung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Zucker eine Absorption in Grün von  $530-516 \mu$ , daneben eine in Grünblau von  $500-480 \mu$  und schwacher Beschattung in Violett.

**Hypoquebrachamin.** Hier ist bei der Zuckerreaction im Wesentlichen Gleiches zu beobachten; die betreffenden Bänder liegen zwischen  $530-520 \mu$  und  $492-464 \mu$ . Platinchlorid fällt gelben Niederschlag, der sich beim Kochen mit rother Farbe löst. Goldchlorid erzeugt dunkelvioletten Niederschlag,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  kirschrothe Färbung.

**Aspidosamin** giebt in seiner blauen Mischung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  kaum ein Absorptionsspectrum, in der dunklen blauen Mischung mit Fröhde's Reagens sah v. Bunge in dem im Uebrigen gleichmässig beschatteten Spectrum eine Absorption in Gelborange von  $590-550 \mu$ . Mit Furfurolwasser und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  erhielt er himbeerrothe Färbung und ein Spectralband in Blau von  $500$  bis  $470 \mu$ . Beim Dunklerwerden der Mischung wird das Band breiter ( $570$  bis  $450 \mu$ ), später aber wieder auf die früheren Grenzen verschmälert.

**Erythrophloein** ist aus ammoniakalischer Lösung mit Chloroform auszusütteln.

**Reactionen:** Das Alkaloid wird durch  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gelb (Muavin aus der nahverwandten Muavarinde rosa) gelöst. Die Lösung wird später — bei auffallendem Lichte betrachtet — grün und rosa gerändert. Fröhde's Reagens löst grün (Muavin ebenso), dann gelbbraun, Vanadinschwefelsäure verhält sich im Ganzen ähnlich, nur geht das Grün später mehr in Grünblau oder Blau über. Mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  plus wenig Kaliumpermanganat wird es vorübergehend violett.

Ditain (Echitamin) lässt sich in ammoniakalischer Lösung mit Benzol oder Chloroform ausschütteln.

Reactionen: Ditain löst sich in concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mit intensiv rother, beim Erwärmen blasser werdender Färbung auf. Auch andere Gruppenreagentien, welche concentrirte  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthalten, namentlich Chromat-schwefelsäure Flückiger's,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  puls  $\text{NO}_3\text{H}$ , Lafon's Selenchwefelsäure, Vanadinschwefelsäure, auch concentrirte  $\text{NO}_3\text{H}$  allein geben schöne johannisbeerrothe Färbungen, ohne dass ein charakteristisches Spectrum beobachtet würde. Concentrirte  $\text{HCl}$  färbt sich innerhalb mehrerer Stunden durch gelöstes Ditain purpurroth (kein charakteristisches Spectrum). Löst man aber Ditain in 1 bis 2 Tropfen Spir. aether. nitrosi und giebt dann  $\text{SO}_4\text{H}_2$  hinzu, so zeigt die schön rothe Mischung im Spectrum zwei Bänder, resp. in Gelb von 564–542  $\mu$  und in Grün von 510–502  $\mu$  (Mesing).

Ditamin ist wie Ditain ein Alkaloid der Ditarinde. Ausschüttelung wie bei Ditain.

Reactionen:  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst röthlich, beim Erwärmen violettroth.  $\text{NO}_3\text{H}$  wird durch dasselbe gelb, dann dunkelgrün und zuletzt orangeroth gefärbt.

Nebenalkaloide der China- und Remijia-Rinde. Sie lassen sich sämmtlich aus der ammoniakalischen Lösung mit Chloroform ausziehen; bei Cinchonamin ist jedoch Benzol geeigneter.

Reactionen: Hydrochinin theilt die Reactionen des Chinins gegen Chlorwasserammoniak und Chlorwasserferricyankaliumammoniak. Die entstehenden grünen resp. rothen Farbstoffe können der Wassermischung durch Ausschütteln mit Aether, Chloroform und auch Benzol (welches letztere beim grünen und rothen Chininderivate den Dienst versagt) entzogen werden. Rhodankalium giebt mit Hydrochinin einen amorphen Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss desselben.

Cuprein wird durch  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  in alkoholischer Lösung rothbraun, theilt (selbst bei Verdünnung 1:10000) die Thalleiochinreaction des Chinins (das grüne Product kann durch Aether oder Chloroform ausgeschüttelt werden). Auch mit Bloxam's Euchlorinreagens und  $\text{NH}_3$  gelingt die Reaction. Mit Chlorwasser, Ferricyankalium und Ammoniak wird Cuprein braun (nicht roth); der entstandene Farbstoff geht zum Theil in Aether über, wird dort aber schnell zersetzt. — Seignettesalz fällt Cuprein aus Lösungen 1:1000 noch nicht, in concentrirteren entsteht ein krystallinischer Niederschlag. — Rhodankalium giebt weissen Niederschlag, löslich im Ueberschuss desselben. Bei der mikrochemischen Probe nach Schrage entstehen mitunter sternförmig gruppirte Abscheidungen, die nicht sehr verschieden von denen des Chinins sind. — Beim Zusammenschmelzen mit gereinigtem Kalihydrat giebt Cuprein grüne Schmelze.

Chinamin wird durch  $\text{NO}_3\text{H}$ , ebenso durch Mischungen derselben mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  orange gelöst (0,0001). Auch Kaliumchromat und -hyperpermanganat färben in Gemeinschaft mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gelb. Goldchlorid fällt Chinamin erst gelb, aber der Niederschlag wird schnell reducirt und die Flüssigkeit dann roth (1:15000).

Cinchonamin. Der bekannte Niederschlag des Cinchonamins mit Salpetersäure kann noch mit 0,00025 erhalten werden.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst anfangs farblos, später gelb, Selenchwefelsäure grün. Der Niederschlag, welchen  $\text{PtCl}_4$  in concentrirten Lösungen erzeugt, wird bald krystallinisch.

Hydrocinchonin. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Tetra-nitrohydrocinchonin, das durch Wasser ausgefällt werden kann.

Cinchotenin und Cinchotenidin. Charakteristische Reactionen fehlen für beide Substanzen. Durch Silber-, Kupfer-, Bleisalze werden sie aus Wasserlösung gefällt und Cinchotenidin giebt mit  $\text{PtCl}_4$  einen orange krystallinischen Niederschlag.

**Eserin.** Dasselbe lässt sich der durch Ammoniak oder Magnesia schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit mittels Aether entziehen; es tritt dabei Rothfärbung auf, welche man durch Zusatz reducirender Mittel z. B. Schwefelwasserstoff verhindern kann.

**Reactionen:** Nachdem Brasche aufgefunden, dass die bekannte Reaction des Eserins gegen Chlorwasser, Chlorkalk etc. kein sehr charakteristisches Spectrum giebt (Absorption in Grünblau mit sehr stark verwaschenen Rändern — etwa von 528—454  $\mu$ ), hat er nachgewiesen, dass die beim Erwärmen mit Ammoniak aus Eserin hervorgehenden blau und roth gefärbten Producte besser für den spectrokopischen Nachweis verwertbar sind. Der beim Verdunsten der Ammoniakmischung bleibende blaue Rückstand löst sich in Alkohol von 70 % blau und zeigt ein scharfes Band in Orange von 616—596  $\mu$ . Nimmt man Wasser oder schwächeren Weingeist zum Lösen, so beobachtet man in der rothvioletten Lösung das Band weiter nach D gerückt (600—586  $\mu$ ). Setzt man zur blauen Lösung  $\text{NH}_3$ , so wird sie unter Schwinden des Absorptionsbandes dunkelgrün und giebt beim Ausschütteln mit Chloroform an dieses grünen Farbstoff, in dessen Spectrum man, falls die Lösung verdünnt, ein Band in Orange auf 642  $\mu$  bemerkt. In concentrirter Lösung ist die rothe Seite bis 622  $\mu$  und die violette bis 528  $\mu$  absorbirt, so dass nur Gelb und Grün übrig bleiben. Wird der oben erwähnte blaue Rückstand in concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gelöst, so ist die Mischung hellgrasgrün und weist im Spectrum ein Band in Roth auf von 680—657  $\mu$ . Auf Grundlage von Versuchen Mesing's ist noch hinzuzufügen, dass der beim Verdunsten einer Lösung von Eserin in rauchender Salpetersäure bleibende Rückstand sich besonders in Alkohol von 90 % mit schön grüner Farbe löst und dass man im Spectrum dann in Orange ein scharf begrenztes Band von 617—605  $\mu$  beobachtet<sup>1)</sup>.

**Eseridin.** Dasselbe lässt sich der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit mittels Chloroform entziehen.

**Reactionen:** Dasselbe giebt nach v. Bunge beim Verdunsten seiner Lösung in  $\text{NH}_3$  grün gefärbten<sup>2)</sup> Rückstand, dessen alkoholische Lösung ausser einer Absorption in Blau und Violett bis 500  $\mu$  ein Band in Orange von 630—600  $\mu$  hat. Löst man Eseridin in Essigsäure und fügt Tannin und etwas Bromwasser hinzu, so tritt nach v. Bunge grüne Färbung hervor. Im Spectrum sieht man, ausser Verdunkelung des Violett, ein Band in Orange 680—610  $\mu$ . Die blassrosa Färbungen des Eseridins mit Alkalien, die intensiveren beim Erwärmen mit Barythydrat (gelb), Natron (hellgrün), die Orange mit Kalilauge (1:2) lassen keine charakteristischen Spectra erkennen.

**Cytisin** ist aus ammoniakalischer Lösung mit Chloroform auszuschütteln.

**Reactionen:** Cytisin giebt nach v. d. Moer und Partheil mit Ferridsalzlösungen orange oder rothe Mischung, deren Spectrum nur eine Absorption von Violett etc. bis gegen 500  $\mu$  erkennen lässt. Setzt man zu dieser Mischung einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Wasserstoff-superoxyd, so tritt (eventuell beim Erwärmen) Olivfärbung ein und das Roth des Spectrums wird absorbirt bis 630  $\mu$ . Später wird die Mischung blau und dann geht, während die Absorption in Roth bleibt, diejenige in Violett auf 460  $\mu$  zurück. Mit Kaliumwismutjodid giebt Cytisin noch bei sehr starker Verdünnung granatrothen Niederschlag.

1) Im wässrigen Auszuge dieses Rückstandes sah v. Bunge das Band nur wenig angedeutet, dafür aber 2 Absorptionsstreifen resp. in Roth von 668—670  $\mu$  und Blauviolet von 418—400  $\mu$ .

2) Zu wenig  $\text{NH}_3$  macht röthlichbraun.

Arecolin geht aus ammoniakalischer Lösung in Chloroform und Amylalkohol über. Charakteristische Farbenreactionen waren nicht zu ermitteln. Aus seinen Salzlösungen wird es durch Kaliumwismutjodid krystallinisch gefällt.

Morphin und Oxydimorphin. Zu ihrer Unterscheidung mögen nachfolgende spectroscopische Eigenthümlichkeiten dienen:

Reactionen: 1. Bekanntlich giebt Morphin in Lösung mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mit Rohrzucker rothe Färbung, in deren Spectrum man ein nicht sehr deutliches Band in Gelbgrün von  $540-520 \mu$  wahrnimmt. Oxydimorphin giebt bei gleicher Behandlung grüne Färbung und im Spectrum ein scharfes Band in Orange von  $650-680 \mu$ . — 2. Bei der Reaction des Morphins mit Fröhde's Reagens zeigt die schön violette Mischung anfangs eine Absorption des Grün mit einem Maximum von  $509-478 \mu$ . Wenn die Mischung grauviollett und grün wird, schwindet diese Absorption und man sieht Violett und Blau verdunkelt. Wie nun Hock gefunden, wird die zunächst rein violette Lösung durch Zusatz von etwas Rohrzucker schmutzig violett, es schwindet dann das Band in Grün und statt seiner sieht man ein scharfes Band in Orange von  $596-581 \mu$ . Wird dann nach etwa 10 Minuten die Färbung dunkelgrün, so erkennt man (bei engem Spalt) ein zweites schmales Band in Orange bei  $642 \mu$  (bei weitem Spalt erscheint roth absorbirt). Oxydimorphin zeigt in der violetten Mischung mit Fröhde's Reagens nur eine schwache Beschattung in Blaugrün etwa von  $500-450 \mu$ . Wenn die Mischung missfarben geworden, tritt ein deutlicher Streif in Orange von  $600-580 \mu$  auch ohne Zusatz von Rohrzucker auf. Nachdem dunkelgrüne Färbung eingetreten ist, sind die Streifen verschwunden und nur Violett u. s. w. sind bis ca.  $500 \mu$  und Roth bis  $660 \mu$  beschattet. — 3. Bei Boedeker's Reaction sieht man Folgendes: ca. 1 mg Oxydimorphin in 8 Tropfen concentrirter  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gelöst, macht gelblich, beim Erwärmen intensiv grün. — Absorption in Orangeroth von  $650-680 \mu$ . Morphin giebt so rosen- bis carmoisinrothe Färbung ohne charakteristisches Spectrum. — 4. Mischt man dann zu der grünen Lösung des Oxydimorphins 10 Tropfen Wasser, so wird die Mischung rosaroth, giebt man weitere 50 Tropfen Wasser hinzu, so wird sie entfärbt und trübe. Man theilt nun in 3 Portionen und versetzt die erste derselben mit concentrirter  $\text{NO}_3\text{H}$ , die zweite mit einem Tropfen Natriumnitritlösung, die dritte mit einem Tropfen einer Lösung von Natriumhypochlorit. Alle drei Mischungen werden dunkelviolett und zeigen dann zwei Absorptionsstreifen, die man am deutlichsten in der ersten Mischung erkennt. Sie liegen in Grün von  $540-490 \mu$  und Orange von  $600-580 \mu$ . Morphin veranlasst bei gleicher Behandlung mit den drei letztbezeichneten Reagentien rothe Färbung ohne charakteristische Absorptionsstreifen.

Ueber die Identificirung der Filixsäure und über ihren toxi-kologisch-chemischen Nachweis bei Vergiftungen mit Filix-Extract; von Icaro Bocchi<sup>1)</sup>. Zur Abscheidung der Filixsäure wurden die thierischen Organe u. s. w. mit Alkohol-Aether (1+3) in einem Kolben unter häufigerem Umschütteln ausgezogen. Die schön grün gefärbte Lösung wurde filtrirt und durch Destillation, zum Schluss durch Abdampfung auf dem Wasserbad von Aether und Alkohol befreit. Es hinterblieb ein grünbrauner, zäher, fettiger Rückstand, der sofort mit Kalkwasser behandelt wurde. Das Auswaschen des Rückstandes wurde unter Verreibung der Masse mit einem Pistill mit neuen Mengen Kalkwasser so lange fortgesetzt, bis die er-

1) Bollett. Chim. Farm. 1896, 609; Apoth. Ztg. 1896, 837.



haltene Lösung fast farblos war. Die filtrirten und vereinigten gelb gefärbten Flüssigkeiten wurden alsdann im Scheidetrichter nach Ansäuerung mit Essigsäure mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Um den Verdunstungsrückstand aus Schwefelkohlenstoff zu reinigen, löst man ihn zweckmässig in Aether und behandelt die ätherische Lösung mit Kalkwasser oder mit einer Lösung von neutralem Kupferacetat. In letzterem Falle lässt man den entstehenden krautgrünen Niederschlag sich absetzen, wäscht ihn, suspendirt in Aether und zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten die reine Säure. — Als Gesamtergebniss der Arbeit ist festzustellen:

1. Dass es Reactionen giebt, welche die Filixsäure zu identificiren gestatten.
2. Dass man die Filixsäure auch in kleinen Mengen aus den Eingeweiden isoliren kann, sofern sie dort unzersetzt vorhanden war.
3. Dass die Filixsäure nicht unverändert in den Urin übergeht, sondern sich im Organismus zersetzt.
4. Dass sie der Fäulniss wenig widersteht.

*Beiträge zur Spectralanalyse einiger toxikologisch und pharmakologisch wichtiger Farbstoffe, mit besonderer Berücksichtigung des Ultraviolett; von O. Buss<sup>1)</sup>.*

Zum Nachweis von Kohlenoxyd bedient sich Habermann<sup>2)</sup> einer Silbernitratlösung, welcher so viel Ammoniak zugetröpfelt wurde, bis die anfangs durch ausgeschiedenes Silberoxyd erzeugte Bräunung beinahe wieder verschwand. Reine Luft durch die filtrirte Lösung geleitet, verändert letztere nicht, während Luft mit 0,1 % Kohlenoxydgehalt die Flüssigkeit schon deutlich braun färbt.

Der Nachweis einer Kohlenoxyd- bzw. Leuchtgasvergiftung auf spectrokopischem Wege durch Untersuchung des Blutes bietet, wie H. Thoms<sup>3)</sup> in einem Vortrage des Näheren ausführte, keine Schwierigkeiten.

Die Conservirung von Blut mittels Aether wurde von H. Král<sup>4)</sup> empfohlen.

1) Forschungsber. 1896, 163. 237.

2) Pharm. Post 1896.

3) Pharm. Ztg. 1896, 856.

4) Pharm. Centralh. 1896, 265.

## Litteratur.

### a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Americ. Chemical Journal.
5. Americ. Journal of Pharmacy.
6. The Analyst.
7. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
8. Annalen der Chemie (Liebig).
9. Annali di chimica e di Farmacologia.
10. Annales de chimie et de physique.
11. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.
12. Apothekerzeitung, süddeutsche.
13. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
14. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
15. Archiv der Pharmacie.
16. Archiv für Hygiene.
17. Archiv for Pharmaci og teknik Chemi med deres Grundvidenskab.
18. Archives de Pharmacie.
19. Australasian Journal of Pharmacy.
20. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
21. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
22. Berichte der pharmaceut. Gesellschaft.
23. Berliner klinische Wochenschrift.
24. Bolettino chimico-farmaceutico, (Milano).
25. Bolettino farmaceutico (Rom).
26. Botanische Zeitung.
27. British and Colonial Druggist.
28. British Medical Journal.
29. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
30. Bulletin de la société chimique de Paris.
31. Bulletin de la société royale de Pharmacie.
32. Bulletin of Pharmacy.
33. Canadian pharmaceutical Journal.
34. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
35. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.
36. Centralhalle, pharmaceutische.
37. Chemical News.
38. Chemiker Zeitung.
39. Chemiker und Drogist.
40. Chemisches Centralblatt.
41. Die Chemische Industrie.
42. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.
43. Chemist and Druggist.
44. Comptes rendus.
45. Czasopismo towarzystwa apté Karck.
46. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
47. Deutsche botan. Monatschrift.
48. Deutsche Chemiker Zeitung.
49. Deutsche Medicinal-Zeitung.
50. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
51. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
52. Diarco medica farmaceutico.
53. Dingl. Polytechn. Journal.
54. Druggists Bulletin.
55. Druggists Circular.
56. Farmacien.
57. Farmaceutisk Tidskrift.
58. Farmacista Italiano.
59. Flora.
60. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene.
61. Fortschritte der Medicin.
62. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
63. Gazzetta di Farmacia.

64. *Gazetta chimica Italiana.*
65. *Giornale die Farmacia e di Chimica.*
66. *Gygyázat* (Budapest).
67. *Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.*
68. *Industrieblätter.*
69. *Journal de Pharmacia* (Lissabon).
70. *Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.*
71. *Journal de Pharmacie d'Anvers.*
72. *Journal de Pharmacie et de Chimie.*
73. *Journal de Pharmacologie.*
74. *Journal für practische Chemie.*
75. *Journal of the Society of chemical Industry.*
76. *Medicinisch-Chirurg. Rundschau.*
77. *Medicinische Neuigkeiten.*
78. *Milchzeitung.*
79. *Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.*
80. *Monatshefte für Chemie.*
81. *Monatshefte für praktische Dermatologie.*
82. *Monementa pharmaceutico* (Rom).
83. *Moniteur de la Pharmacie belge.*
84. *Moniteur scientifique.*
85. *Moniteur petit de la Pharmacie* (Paris).
86. *Monthly Magazine of Pharmacy.*
87. *Münchener medic. Wochenschrift.*
88. *National Druggist* (St. Louis).
89. *Naturwissenschaftl. Rundschau.*
90. *Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.*
91. *New Idea* (Detroit).
92. *Nouveaux remèdes* (Paris).
93. *Ny Pharmac. Tidning* Kopenhagen.
94. *L'Orosi.*
95. *Pacific Record.*
96. *Pharmaceutische Wochenschrift.*
97. *Pharmaceutic. Era.*
98. *Pharmaceutical Journal and Transactions.*
99. *Pharmaceutische Post.*
100. *Pharmaceutical Record.*
101. *Pharmaceutical Review.*
102. *Pharmac. Weekblad.*
103. *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.*
104. *Polytechnisches Notizblatt.*
105. *Proceedings of the chemical Society* (London).
106. *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.*
107. *Répertoire de Pharmacie.*
108. *Revue internationale des falsifications.*
109. *Revue Medico-thérapeutique.*
110. *Revue thérapeutique médico-chirurg.*
111. *Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.*
112. *Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.*
113. *Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.*
114. *Süddeutsche Apothekerzeitung.*
115. *Therapeutische Monatshefte.*
116. *L'Union pharmaceutique.*
117. *Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.*
118. *Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medicin.*
119. *Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungs- und Genussmittel.*
120. *Western Druggist* (Chikago).
121. *Wiadomosci farmaceutyczne* (Warschau).
122. *Wiener medicinische Blätter.*
123. *Wiener Med. Wochenschrift.*
124. *Wochenschrift für Brauerei.*
125. *Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.*
126. *Zeitschrift für angew. Chemie.*
127. *Zeitschr. f. angew. Mikroskopie.*
128. *Zeitschrift f. analytische Chemie.*
129. *Zeitschrift für anorganische Chemie.*
130. *Zeitschr. f. Electrochemie.*
131. *Zeitschrift f. Hygiene und Infektionskrankheiten.*
132. *Zeitschr. f. Hygiene.*
133. *Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene u. Waarenkunde.*
134. *Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie.*
135. *Zeitschr. f. Naturwissenschaften.*
136. *Zeitschrift für physikalische Chemie.*
137. *Zeitschrift für physiologische Chemie.*
138. *Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.*
139. *Zeitung, pharmaceutische.*

## b. Einzel-Werke.

(Wichtige in den Jahren 1896 u. 1897 erschienene Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmaceutischen Wissenschaften.)

Altschul, Dr. J. *Nach Autoren benannte Reactionen und Reagentien.* Verlag der Pharmac. Centralhalle 1897.

Apothekerverein, Deutscher, *Arzneimittel, welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich, Neudruck 1895, nicht enthalten sind.* Selbstverlag des Deutschen Apothekervereins 1897.

Authenrieth, W. *Kurze Anleitung zur Auffindung der Gifte und starkwirkender Stoffe.* 2. Aufl. Freiburg i. B. u. Leipzig 1897. J. C. B. Mohr.

Authenrieth, W. *Qualitative chemische Analyse.* Freiburg u. Leipzig 1897. J. C. B. Mohr.

Beckurts, H. *Festschrift der Herzogl. techn. Hochschule* dargeboten den naturw. Theilnehmern an der 69. Vers. deutscher Naturforscher u. Aerzte vom Herzogl. Staatsministerium. Braunschweig 1897. Fr. Vieweg u. Sohn.

Beckurts, H. *Analytische Chemie für Apotheker.* Stuttgart 1896. F. Enke.

Behrens, H. *Anleitung zur mikrochemischen Analyse.* Hamburg und Leipzig. L. Voss.

Biechele, M. *Anleitung zur Erkennung, Prüfung und Werthbestimmung der gebräuchl. Chemikalien.* Berlin. J. Springer 1896.

Boorsma, W. G., *Mededeelingen uit s'Lands Plantentuin.* Batavia s'Gravenhage 1896. G. Wolff u. Co.

Boquillon-Limousin, *Formulaire des médicaments nouveaux pour 1896 und 1897.* Paris. Baillière et fils 1897.

Bryk, E. *Kommentar z. Pharmacopoea germanica* Leipzig und Wien 1896. Breitenstein's Verlagsbuchhandlung.

Borgstette, O. *Nachtrag zu den Apothekergesetzen in Preussen.* Coppnenrath'sche Buchhandlung Münster i. W.

Brestowski, A. *Apothekenwesen.* Teschen K. K. Hofdruckerei K. Prochaska.

Caesar und Loretz, *Handelsberichte* 1896, 1897.

Capaun-Carlowa, *Medicinische Specialitäten* 3. Aufl. 1896. Hartleben, Wien.

Classen, *Mohr's Lehrbuch der chem.-analyt. Titrimethode.* Fr. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1896.

Daimer, J. *Kompendium der oesterr. Apothekengesetze und Verordnungen* Leipzig und Wien. F. Deutike 1897.

Dieterich, Eugen. *Erstes Decennium der Helfenb. Annalen* 1886 bis 1895. Berlin. 1897. J. Springer.

Dieterich, Eugen. *Neues pharmaceutisches Manuale* 7. Auflage. J. Springer, Berlin.

Dieterich, K. *Helfenberger Annalen* 1896 u. 1897. Berlin, J. Springer.

Eber, W. *Instruction zur Untersuchung animaler Nahrungsmittel.*

Engler und Prantl. *Die natürlichen Pflanzenfamilien* bis Lfg. 158. Leipzig, W. Engelmann.

Dünnenberger, C. *Kommentar zur Pharmacopoea Helvetica, editio tertia.* Orell Füesli 1896, Zürich.

*Festschrift der Apothekervereine Elsass-Lothringens anlässlich der 26. Jahresversammlung des Deutschen Apothekervereins in Strassburg.* Strassburg 1897. Els. Druckerei und Verlagsanstalt, vorm. G. Fischbach.

*Formulae magistrales Berolinenses.* Herausg. v. d. Armendirection Berlin. 1897. Gärtner's Verlagsbuchhdlg.

Gehe u. Co., *Handelsberichte* 1896 u. 1897.

- Gehe u. Co., *Verzeichniss neuer Arzneimittel*. Dresden 1896 u. 1897 von Zahn u. Jaensch.
- van Gelder, *Zur Entwicklungsgeschichte der Niederländischen Pharmacie*. Berlin 1897, Verlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
- Hansen, A. *Drogenkunde*. Bonn, Hermann Behrendt 1897.
- Hansen, A. *Repetitorium der Botanik*. 5. Aufl. Würzburg 1896. Stabel.
- Harnack, E. *Reductionstabelle zur Berechnung der Tropfengewichte*. Verlag von J. F. Lehmann, München.
- Harnack, E. *Die Hauptthatsachen der Chemie*. 2. Aufl. Hamburg. L. Voss.
- Hartwich, C. *Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche*. Berlin 1897. J. Springer.
- Heusler, Fr. *Die Terpene*. Braunschweig. Fr. Vieweg 1897.
- Heger, H. *Pharmacoeulischer Almanach*. 1896. 1897. 22. u. 23. Jahrg. Wien. Verlag von M. Perles.
- Hirsch, B. und Tiedler, P. *Die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer und anderer moussirender Getränke*. 3. Aufl. Braunschweig 1897. Fr. Vieweg u. Sohn.
- Hoffmann, Carl. *Reichschemikerkalender für 1897*. Leipzig. Verlag von Ed. Baldamus.
- Kippenberger, C. *Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen*. Berlin. Verlag von J. Springer 1897.
- Kober. *Apotheker-Kalender für das Deutsche Reich für 1897*. Stuttgart. Strecker u. Moser.
- Köhler's *neueste und wichtigste Medicinalpflanzen*. Ergänzungsband zu dem 1883–1890 erschienenen Hauptwerke in 2 Bänden. Herausgegeben von Dr. M. Vogtherr. Lfg. 1–16. Gera-Untermhaus. Fr. Köhler.
- Kobert, Prof. Dr. R. *Ueber den Kwass und dessen Bereitung*. Tausch u. Grosse, Halle a. d. S.
- Kreuz, *Repetitorium der Pharmacie*. Werschetz 1896, Kirchner.
- Kunz-Krause, *Einführung in das Studium der Alkalöide*. Deutsche Bearbeitung des gleichnamigen Werkes von Joilio Guareschi. Berlin. Herm. Heyfelder 1897.
- Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Praxis der Harnanalysen*. Verlag von Leopold Voss, Hamburg u. Leipzig 1897.
- Lewin, Prof. Dr. C. *Lehrbuch der Toxikologie*. 2. Aufl. Wien und Leipzig 1897. Urban und Schwarzenberg.
- Liebreich, O. u. Langgaard, A. *Kompend. der Arzneiverordnung*. 4. Aufl. Fischer's medic. Buchhandlung.
- Lüdtke, Dr. F. *Apothekerkalender für das Deutsche Reich*, begründet von O. Schlickum. Für 1898. Stuttgart, Strecker u. Moser.
- Loeffler, Oesten, Sendtner, *Wasserversorgung, Wasseruntersuchung und Wasserbeurtheilung*. I. Band. 2. Abth. Jena, G. Fischer 1896.
- Mandel, J. A. *Handbuch für das physiologisch-chemische Laboratorium*. Berlin 1897. Fischers technol. Verlag, M. Krayn.
- Mansfeld, M. *Die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel*. Wien u. Leipzig 1897. F. Deutike.
- Maubach, *Das Charakterbild des Apothekers in der Litteratur*.
- Medicus, L. *Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse*. 3. Auflage Tübingen 1897. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.
- Merck, E. *Verzeichnisse sämtlicher Präparate, Drogen, Mineralien mit Erläuterungen*. Darmstadt 1897. (Stuttgart, H. O. Sperling.)
- Meyer, Richard. *Jahrbuch der Chemie*. V. u. VI. Jahrgang. 1896 u. 1897. Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn.
- Michaelis, A. A. *Belladonna als Heilpflanze*. Berlin 1897. Verlag der Actiengesellschaft Pionier.
- Mindes, J. *Manuale der neuen Arzneimittel*. Zürich, Orell Füssli 1897.
- Mück u. Hoffmann, *Regelung des österr. Apothekenwesens*. 2. Aufl. Wien u. Leipzig. W. Braumüller 1897.

- National-formulary, (Ergänzungs- u. zur Pharmakopoe der Vereinigten Staaten) Published by the American Pharmaceutical Association 1896.
- Neumeister, Prof. Dr. R. *Lehrbuch der physiol. Chemie*. 2. Auflage. Jena. Verlag von G. Fischer 1897.
- Norddeutsche Wollkämmerei, *Adeps Lanae*. 2. Afge. Philips, Dr. B. *Hilfsbuch für chemische Praktikanten*. Stuttgart F. Enke 1897.
- Prior, E. *Chemie und Physiologie des Malzes und Bieres*. Leipzig 1896. J. Ambrosius Barth.
- Reber, B. *Gallerie hervorragender Therapeutiker und Pharmakognosten* Genf 1897 (Schluss).
- Rees, M. *Lehrbuch der Botanik*. Stuttgart 1896. F. Enke.
- Rosemann, R. *Die Mineralquellen Deutschlands*, nach den neuesten Analysen zusammengestellt. Greifswald 1897. J. Abel.
- Schaer E. und Zenetti P. *Anleitung zu analytisch-chem. Uebungsarbeiten*. 2. Aufl. von Prof. A. Meyers qualitativer chemischer Analyse. Berlin 1897. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.
- Schimmel u. Co. *Geschäftsbericht*. April u. October 1896 u. 1897.
- Schmatolla, E. *Verzeichniss der auf Grund des Waarenzeichengesetzes vom 12 Mai 1894* eingetragenen Wortzeichen f. chemische Präparate, Heilmittel etc. Berlin N. Selbstverlag 1897.
- Schmidt, E. *Ausf. Lehrbuch der pharmac. Chemie*. II. Band. Braunschweig 1896. Friedr. Vieweg u. Sohn.
- Spaeth, Dr. E. *Die chemische und mikroskopische Untersuchung des Harnes*. Leipzig. Verlag von Ambrosius Barth 1897.
- Stephan, C. *Pharmakognostische Tabellen*. 3. Auflage. Dresden 1897.
- Strassburger, Prof. Dr. E. *Das botanische Practicum*. 3. Auflage. Jena. Verlag von G. Fischer 1897.
- Strassburger, Prof. Dr. E. *Das kleine bot. Practicum für Anfänger*. Jena 1897. G. Fischer.
- Thoms, H. *Die Arzneimittel der Organischen Chemie*. 2. Auflage. Berlin 1897. Verlag von J. Springer.
- Tschirch, A. und O. Oesterle. *Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde*. Lief. 12. Leipzig 1897. Ch. H. Tauchnitz.
- Vomáčka, A. *Taschenbuch bestbewährter Vorschriften für die gangbarsten Handverkaufsartikel*. 2. Afge. Wien Pest und Leipzig. Hartleben's Verlag.
- Vomáčka, A. *Sammlung und Commentar der österreich. Apotheker-, einschlägigen Sanitäts- und anderer Gesetze*. 3. Auflage. Wien, Pest und Leipzig 1897. Hartleben's Verlag.
- Waurich, Otto. *Kurze Zusammenstellung der neuesten Arzneimittel*.
- Weyl, Th. *Flussverunreinigung. Klärung der Abwässer, Selbstreinigung der Flüsse*. 2. Band. 1. Abtheilung. 3. Lieferung des Handbuchs der Hygiene von Th. Weyl. Jena. Verlag von G. Fischer 1897.
- Wünsche, Prof. Dr. O. *Die Pflanzen Deutschlands*. 7. Auflage. Leipzig 1897.
- Year-Book of Pharmacy* 1895/96 und 1896/7. London. J. A. Churchill z. Great Marlborough Street 1897.

## Autoren-Verzeichniss

über Seite 1—856.

### Vorbemerkung.

Das nach Autoren alphabetisch geordnete Verzeichniss der Reactionen und Reagentien (S. 246—294) ist im nachfolgenden Autoren-Verzeichniss nicht berücksichtigt worden.

- |                           |                          |                          |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Abba, Fr. 814. 818        | Arnold, Max 626          | Bardet 485               |
| Abbott, A. C. 815         | — W. 646. 648            | Barell, E. 550           |
| Abraham 48. 616           | Aronson 556              | Barge, R. 315            |
| Ackermann, E. 668         | Asahiva 121              | Barnes, J. 562. 798      |
| Actiengesellschaft für    | Asbóth, A. v. 646. 699.  | Barth, M. 784            |
| Anilinfabrikation 423     | 722                      | Barthé 395               |
| Adrian, L. 77             | Aschan, O. 463           | Barthel, G. 375          |
| Aisinmann, S. 824         | Ascher 736               | Bastin 26. 28. 29. 80.   |
| Akunjanz, J. A. 695       | Aschmann 825. 691        | 32. 33                   |
| Albright, G. S. 395       | Athenstaedt u. Redeker   | Battle 625               |
| Alessandri 797            | 403                      | Baudis, L. 673           |
| Alexander-Katz, B. 45.    | Aubry, L. 771            | Bauer, F. E. 761         |
| 686. 702. 755             | Auer u. Co. 668          | Baum 658                 |
| Alexandrini 801           | Aufrecht 352. 391. 404.  | Baumann, E. 545. 546.    |
| Allain, L. 358            | 787. 826                 | 547                      |
| Allen, A. H. 469. 635.    | Austen 316               | Baumert, G. 715          |
| 679                       | Aweng, E. 89             | Bayet, B. 479            |
| — G. Y. 37                | Babcock, S. M. 662. 677. | Béchamp, A. 657. 678     |
| Alpers, C. 319            | 684                      | Beck, Ch. R. 324         |
| Alt 679                   | Babes, V. 558            | Becker u. Marxhausen 320 |
| Altmann, K. 523           | Bachelor, J. 18          | Beckmann, E. 245. 449.   |
| Altschul, Jul. 246. 294.  | Backhaus, A. 671. 676.   | 468. 653. 719. 733. 734. |
| 361. 373. 375. 387        | 695                      | 738                      |
| — M. 300                  | Baczewski, M. 214. 380   | Beckstroem, G. 628       |
| Ambrosius, W. 806         | Bächler, C. 684          | Beckurts, H. 103. 104.   |
| Ambühl, C. 646            | Baeyer, A. v. 468. 475   | 308. 309. 389. 390. 480. |
| — G. 687. 720. 775        | Baginsky, A. 818         | 567. 579. 588. 692. 704. |
| Amsel 645                 | Bailhache 183            | 723. 829. 839            |
| Amthor, C. 645. 717. 720. | Baker, M. N. 809         | Bedall, C. 617           |
| 788. 845                  | Balland, M. 112. 726.    | Behring 551              |
| Amtusch, A. C. 704        | 729                      | Bein 732                 |
| Anderson, F. A. 807       | Ballo, M. 646            | — S. 783                 |
| Andersen, H. 93           | Balzer, A. 86            | Beissel, J. 822          |
| Antony, N. 801. 802       | Bandke, E. 590           | Belar, M. 781            |
| Apéry 351. 840            | Barbet 789. 790. 800     | Belloq, A. 820           |
| Arends, G. 294. 363 371   | Barbi, E. 322. 498. 617  | Belohoubek, A. 571. 820  |
| Arloing 554               | Barbier 463. 469. 471    | Benelli, T. 801. 802     |
| Armstrong, H. 33          | Barclay, J. 612          | Benjamin, R. 678         |
|                           |                          | Benysek 345. 544. 579    |

- Beringer, G. M. 38  
 Bernard, J. 340  
 Bernegau, L. 325. 613. 738  
 Bernstein, A. 677  
 Berntrop, J. C. 802  
 Bersch 732  
 Berte, G. 311  
 Bertram 470  
 Bertschinger, A. 646  
 Bevan, E. J. 406  
 Bialobrzewski, M. 306. 445  
 Biedert 670  
 Billeter, O. 646  
 Biltz, H. 809  
 Bingler, F. 628  
 Binz 491  
 Bird, C. J. 560  
 Bishop, W. 698  
 Bjalobrzewski, M. 203  
 Blackmeister, B. 321  
 Blau, F. 331  
 Blauberg, M. 723  
 Bloch 623  
 Blomfield 222  
 Blum 379. 524. 528  
 Blumenthal, F. 677  
 Blunt, Ph. T. 758  
 Bocchi, J. 586. 855  
 Böhme, Paul 324  
 Böhringer u. Söhne, C. F. 105. 499. 504  
 Bömer, A. 522. 647  
 Boer 561. 555  
 Boerrigter 735  
 Bogdanow, E. 714  
 Bolley, H. L. 679  
 Boorsma 782  
 Borkowski 754  
 Bornträger, A. 648. 743. 780. 786  
 Boseley, L. K. 673  
 Bosetti, E. 65  
 Bosselin, E. 695  
 Bouchardat 441  
 Bourot 695  
 Bourquelot, E. 11. 102. 513. 515. 535  
 Bourroughs, Wellcome u. Co. 547. 557  
 Boutes 606  
 Boutroux, L. 730  
 Bouveault 463. 469. 471  
 Brand, J. 650. 768. 770  
 Brass 348  
 Brauns, R. 337  
 Brebeck, C. 645  
 Brédit 449  
 Bremer, Ch. J. W. 825  
 Bremer, H. 762  
 Bretschneider 173  
 Breyer, F. 811  
 Brieger, L. 551. 555. 818  
 Brochet 376  
 Bromberg, O. 400  
 Brooks, C. J. 312  
 Brown, Frank 164. 221  
 — J. F. 532  
 — R. 129. 304  
 Brotzu, L. 815  
 Bruck, Georg 320  
 Brullé 689  
 Brunotte, C. 751  
 Bruyn, L. de 365  
 Buass 675  
 Buchner u. Sohn, C. 645  
 Budden, E. R. 648  
 Bühler, v. 676  
 Bueza 500  
 Bujard, A. 646. 812  
 Bullock, J. H. 333  
 Bunge, N. A. 806  
 Burrell, B. A. 822  
 Burshinski, B. W. 47  
 Buss, O. 856  
 Busse, W. 9. 93. 123. 759  
 Bussenius 814  
 Buttin, L. 216. 583  
 Buttler 676  
 Cabannes, E. 190. 244  
 Caen 676  
 Caesar u. Loretz 42. 75. 76. 105. 119. 152. 176. 197. 238. 239  
 Calmette, A. 556  
 Campbell, E. D. 347  
 Campion, O. 728  
 Canzoneri, F. 239  
 Carles, P. 82. 226. 342. 345  
 Carnot, A. 334. 819  
 Carr, Fr. H. 182. 480. 482  
 Carrez 486  
 Carter, W. S. 42  
 Cousse 429  
 Casares, J. 820  
 Chambers, A. D. 305  
 Chappuis, J. 730  
 Charabot 469. 703  
 Charitschkoff, K. W. 333  
 Chatin, A. 103. 764  
 Chavigny 625  
 Chemische Fabrik auf Actien (E. Schering) 495  
 Chemische Fabrik Rhe-  
 nania 521  
 Chiappe, O. 348. 827  
 Chicote 762  
 Chiris 469  
 Chlopin, G. W. 803  
 Christ, Gustav 321  
 Christensen, A. 337  
 Christomanos, A. 433  
 Christy u. Co., Th. 174. 223. 304. 530. 533  
 Ciamician, A. 452  
 Classen, A. 403. 407. 408  
 Cleggborn, J. 9  
 Clifford, F. S. 120  
 Cloedt, K. v. 328  
 Clowes, Fr. 328  
 Coblenz, V. 409  
 Cochenhausen, v. 393  
 Cocks 599  
 Cohn, R. 525  
 Cohnstein 550  
 Collan, U. 854  
 Conn, H. W. 693  
 Conrady, A. 238  
 Conroy 591  
 Cook, E. H. 159  
 Coremans 715  
 Cori 316  
 Cornet, F. 602  
 Correll, W. G. 468  
 Coulter, J. M. 59  
 Courtoy 715  
 Coutrest, M. A. 485  
 Cownley, A. 201. 210. 486. 504  
 — A. J. 649  
 — R. C. 333  
 Cracau, J. 710  
 Crismer 304. 699  
 Croes, C. F. 405  
 Crouzal, Ed. 416  
 Crouzel 773  
 Curtman 341  
 Cyx 615  
 Czaplewski 525  
 D'Abzack, Ed. 660  
 Daccomo, G. 102. 533  
 Daddi, L. 685  
 Dahmen 523  
 Dalché 76  
 Dambergis, A. K. 821  
 Dammer, U. 90  
 Darley, W. 809  
 Darmstädter, L. 392. 393  
 Dastre 530  
 Davenport, D. F. 99  
 Davis, Sh. 500



- Debois 317  
 Debrun 781  
 Decker, J. W. 684  
 Deering 97  
 Defren, G. 742  
 Dege, J. 810  
 Degen u. Piro 625  
 Deininger 578  
 Delacour 758  
 Delage, G. 365  
 Delecoeuillerie, A. 600  
 Delepine 373  
 Delhotel, J. B. E. 810  
 Denaeyer 662  
 Deneke 659  
 Denhardt, M. 616  
 Denigès, M. G. 334  
 — G. 669. 675. 800  
 Dennhardt 745  
 Dennstedt, M. 645. 824  
 Denzel 583  
 Deraux 490  
 Dering, H. 80. 131. 172  
 Dervoux, A. 811  
 Desprez 628  
 Devarda, A. 664. 681.  
 683  
 Dhont, J. J. F. 721  
 D'Huart 798  
 Dibdin, W. J. 812  
 Dickinson 609  
 Dieckerhoff 348  
 Diefenbach 523  
 Dierbach 316  
 Diarks u. Möllmann 676  
 Dieterich, E. 581. 602.  
 603. 607. 620. 698.  
 703. 788  
 — K. 2. 7. 8. 145. 159.  
 177. 228. 230. 236. 237.  
 331. 387. 388. 433. 606.  
 607. 617. 700. 701. 703.  
 710. 712. 734  
 Dietze, F. 307. 444. 523.  
 610  
 Dilworth, H. C. 676  
 Dinan, Jules 147  
 Dinkler 359. 558. 624.  
 680  
 Doebner, O. 241. 242  
 Dömens 771  
 Dörffler 342  
 Doering 388  
 Doerr, G. 566  
 Dohme, A. R. L. 193.  
 224  
 Dolabartz 156  
 Donner, A. 332  
 Dorléans, G. 631  
 Dormeyer, C. 714  
 Dornic, P. 655. 656. 657.  
 683. 685  
 Doumer 490  
 Dragendorff, G. 841  
 Drechsel, E. 245. 528  
 Drechsler, G. 712  
 Dreser 353  
 Driessen - Mareeuw, van  
 den 157. 581  
 Droop-Richmond, 673  
 Drossbach, G. P. 371  
 Daersahowski 553  
 Dubief 813  
 Dufan, E. 435  
 Dunbar 731. 817  
 Dunstan, W. R. 52. 164.  
 182. 480. 481  
 Dupont 703  
 Dupré 796  
 Durant, V. 668  
 Durham, H. E. 818  
 du Roi 660. 693  
 Duyk 601  
 Dyer, Th. 55. 232  
 Dyes, W. 382  
 Dyre, B. 758  
 Easterfield 69  
 Eastman, J. 155  
 Eberhard 312. 797  
 Eberhardt, E. G. 70  
 Eberwein 523  
 Eccles, R. G. 486. 538  
 Eckenroth, H. 744. 775  
 Eckmann, L. 833  
 Eguet 548  
 Ehrlich 553  
 Eichtersheimer, M. 319  
 Eichhoff, R. 661  
 Eickelberg, H. 468  
 Eisbein 656  
 Elfstrand 204. 206  
 Elion, H. 742  
 Elms, J. W. 797  
 Eminger, A. 746  
 Emmerling, O. 823. 827  
 Enell, H. 338. 349. 386  
 Engel, R. 340  
 Engelen, v. 702  
 Engelhardt, H. 193. 224  
 Engler, A. 72. 112. 193  
 — C. 330. 326  
 Englund, N. 878  
 Enoch, C. 708  
 Erdmann 470  
 Erismann, Th. 646  
 Ermengem, E. van 721  
 Ertschikowsky 475  
 Eules, R. G. 486  
 Evers, F. 115. 116. 301.  
 369. 697  
 — J. 608  
 Ewald 390. 543  
 Fabre, Ch. 344  
 Fabris, G. 159. 388. 702  
 Fagerston u. Korsell 676  
 Fahlberg, List u. Co. 422  
 Farr, E. H. 234  
 Farbenfabriken vorm. Fr.  
 Bayer u. Co. 419. 421.  
 427. 434. 543. 544  
 Farbwerke Höchst 360.  
 426  
 Farnsteiner, K. 674. 693.  
 767  
 Fawra, F. 677  
 Fayole 402  
 Feliciani, G. 822  
 Fenton 385  
 Ferrand 610  
 Feuer 345  
 Feustell 527  
 Filehne, W. 526  
 Filsinger, F. 705. 834  
 Finsen, O. 523  
 Fischer, B. 645. 649. 658.  
 667. 685. 686. 689. 693.  
 725. 761. 783. 793. 794.  
 806. 823. 827. 836  
 — E. 371. 398. 400  
 — Ferd. 807  
 — Max 725  
 Fitze, R. 200. 747  
 Fleischmann, 647  
 Fleming 677  
 Fleurent, M. 726  
 Flügge, C. 805  
 Focke 388  
 Förster, O. 313  
 Fonseca, A. 772  
 Forret, A. 322  
 Forster, A. 749  
 Fortey 364  
 Fouquet 631  
 Fraenkel 394. 551  
 — C. 808  
 — S. 547  
 Fragner 604. 608  
 Francis, J. M. 174  
 Francois 353  
 Frank, G. 808  
 Fraser, Th. R. 39  
 Freeman 677  
 Frerichs, G. 410. 411.  
 579. 623

- Frerichs, H. 829. 839  
 Fresenius 812  
 — C. 706  
 — H. 409. 667  
 — R. 847  
 — -Offenbach 322  
 — W. 740. 772. 779  
 Freudenreich, E. v. 656.  
 684. 812. 813  
 Freund, M. 484. 503. 551  
 Freyberg, E. 825  
 Freyer, Fr. 652. 770  
 Frieder 569  
 Friedrich, M. 810  
 Friese, G. 829  
 Fritsch, Paul 434  
 Fritzsche, P. 363  
 Fritzsche u. Co., Fr. 435  
 Frizzi, R. 427  
 Fröhlich, E. 408  
 Froidevaux, J. 661  
 Fromm, P. 420  
 Fromme, G. 586  
 Frühling, R. 717  
 Fuchs, F. 646  
 Furst, L. 628. 673  
  
 Gaab 718  
 Gache 23  
 Gadamer, J. 82. 400  
 Gaertner, A. 812  
 Galbrun 608  
 Galton, Douglas 809  
 Ganse, E. H. 754  
 Garnett, H. 458  
 Gassner, G. 87  
 Gaudin 592  
 Gautier, A. 387  
 Gautret 137  
 Gawalowski, A. 319. 702.  
 731. 751. 769. 799. 819.  
 821  
 Gay, Fr. 357. 443. 608.  
 609. 656  
 Geerligs, H. C. Pr. 685. 782  
 Gehe u. Co. 25. 34. 36.  
 38. 50. 52. 62. 65. 69.  
 71. 79. 98. 130. 131.  
 138. 141. 142. 145. 153.  
 156. 170. 176. 181. 182.  
 212. 213. 221. 230. 240.  
 340. 349. 487  
 Geige, Carl 626  
 Geinaz 627  
 Geissler, E. 336  
 — Nachf., H. 314  
 Geoffroy 15  
 Georges 688. 753  
 Gerber, N. 668  
  
 Gerock, J. E. 121  
 Gerstl 605  
 Gerstmann, H. 657  
 Giaksa 814  
 Gilbard, H. 758  
 Gildemeister 470  
 Gilg, E. 9  
 Gill, A. H. 800  
 Gilpin, H. B. 192  
 Ginzberg 475  
 Girard, A. 726. 728. 773  
 Giustiniani, E. 239  
 Gladding, Th. S. 706  
 Glaser, F. 785  
 Glass 810  
 Glimmann, G. 92  
 Glücksmann, C. 403. 429  
 Guyer, R. G. 711  
 Guassini 801  
 Geschwind, L. 809  
 Gubaroff, v. 627  
 Günther, C. 678  
 Guérin 170  
 Gürber, A. 547  
 Gürke, M. 36. 185  
 Guhl, J. 594  
 Guillaume, F. 675. 722  
 Guldensteeden - Egeling,  
 C. 803  
 Gumprecht 684  
 Gunn, L. 95. 144. 491  
 Gunnel, Oswald 39  
 Guthrie, F. B. 735  
 Guttenberg, A. 521  
 Gutzeit 308  
 Graffe, Bertha L. de 60.  
 93  
 Graham, W. A. 232  
 Goeschel 815  
 Götz, E. 810  
 Goldmann, F. 546  
 Goldschmidt, 367. 371.  
 419  
 Goldstein 675  
 Goltstein, E. 722  
 Gomborg, M. 754  
 Gool, van 602  
 Gorges 651  
 Gorter 801. 834  
 Goske, A. 707  
 Gottlieb 525  
 Gottstein 722  
 Graf, L. 747  
 Grasmann, E. 124  
 Graz Söhne, Daniel 816  
 Greiner, Fridolin 326  
 Grether 809  
 Grey 796  
 Griffiths, A. B. 102  
  
 Griggi, G. 331. 766  
 Grimaux 441  
 Grothe 103  
 Grube 361  
 Gruber, M. 812. 818  
 Grünhut, L. 720  
 Grützner, B. 374. 375.  
 675  
  
 Habermann 856  
 Haensel, H. 71. 475  
 Häntschel, G. 48  
 Hagen, A. 797  
 Hahn, H. 235  
 Hall 516  
 Haller, A. 406. 475  
 Hallion 353  
 Hallström, K. Th. 760  
 Hamarsten, O. 680  
 Hamburger, H. 662  
 Hammerl 805  
 Hanausek, T. F. 25. 403.  
 755. 764  
 Hanemann, L. 731  
 Hankin, E. A. 816. 817.  
 818  
 Hanriot 400  
 Hansen, F. V. 805  
 Hanson, G. F. 14  
 Hantke 769  
 Harasse 564  
 Harazim, F. 805  
 Hargreaves, J. 810  
 Hardy, H. 648  
 Harlay 102  
 Harnack, E. 432. 547  
 Harst, C. v. d. 581  
 Hart 87  
 Hartmann, P. 628  
 Hartwich, C. 34. 36. 38.  
 50. 54. 98. 118. 138.  
 141. 142. 145. 153. 170.  
 182. 187. 212. 213. 217.  
 221  
 Hasterlik 647  
 Haushalter 512  
 Hausmann, C. Fr. 599  
 — H. 342  
 Haussmann 577. 632  
 Havard 17  
 Haworth, E. 364  
 Hayward, H. 663  
 Heckel, E. 79  
 Heckmann, J. 645. 736.  
 739  
 Hefelmann, R. 387. 421.  
 424. 701. 743. 744. 764.  
 772. 790  
 Heffter, A. 58

- Hegland, A. 587  
 Hehner, O. 674  
 Heid, J. G. 346  
 Heiler, H. 692  
 Heim, F. 76. 119. 763  
 Heise, R. 711  
 Hell u. Co., G. 579  
 Hellriegel, H. 806  
 Hendrix 472  
 Hengstebeck 606  
 Henius, Max 771  
 Henkel 655  
 Hennig, A. 604  
 Henning 866  
 Hennings, P. 109  
 Henny, Carl 676  
 Henriques, O. 676  
 — Rob. 387. 687  
 Henry, Aug. 16. 20  
 Herlant, L. 691  
 Herzfeld, Ed. 425  
 Herz, Fr. J., 659. 681  
 Hess 656  
 Hesse, O. 184. 186. 414.  
 487. 505. 506. 515. 516  
 — W. 670  
 Hest, van 318  
 Heusler, Fr. 406  
 Heyden, E. 322  
 — F. von Nachf. 421.  
 422  
 Hilger, A. 143. 734. 761  
 Hill, C. A. 385  
 Hintz, E. 347  
 Hirsch, B. 611  
 Hirschsohn, Ed. 439  
 Hittcher 660  
 Hodam u. Ressler 676  
 Hoerber 817  
 Höft, H. 668  
 Höhnel 511  
 Hoffmann, Fred. 425  
 — Laroche u. Co. 548  
 — Traub u. Co. 547  
 Hofmeister 627  
 Holde, D. 407. 688  
 Holmes, E. M. 120. 122.  
 145. 167. 204. 206. 503  
 Holst, A. 684  
 Holth 617. 618  
 Holz, M. 806  
 Homeyer 667  
 Hooper, D. 80. 125. 895.  
 447  
 Horton 816  
 Houck, Ch. de 598  
 Howard, D. 489  
 Hubert 795  
 Hugo 680
- Hummel, J. J. 109. 190.  
 149  
 Hunrath 318. 525  
 Husmann, A. 486. 494  
 Huth 470
- Idelson 616  
 Ince, W. H. 111. 230  
 Ishewski 338  
 Itallie, L. van 37
- Jackson, D. H. 482  
 — J. R. 22. 158  
 Jacobsen, J. 676  
 Jacobsohn, P. 634  
 Jäckel 323  
 Jaffé u. Darmstädter 421  
 Jahns, E. 49. 219  
 Jalowetz, E. 768  
 Janke, L. 724  
 Jamieson 614  
 Jandrier 789. 790. 800  
 Jannasch, P. 328. 832  
 Jara 676  
 Jas, Fr. 676  
 Jassoy, A. 639  
 Jaworowski, A. 84. 415.  
 476. 486. 811. 836  
 Jaworski, A. 639  
 Jay, H. 344. 651  
 Jean, J. 224. 225  
 — Ferd. 695  
 Jehn, C. 804  
 Jessen, W. 713  
 John 245  
 Johnson, B. 595  
 — V. Th. 676  
 Johnston 811  
 Jolles, A. 637  
 — Ad. 797  
 — M. u. A. 646  
 Jordan, H. 315  
 Jorge, Ric. 815  
 Jorissen, A. 413. 745  
 Jowett, H. A. D. 189.  
 483  
 Jünger, E. 631  
 Jungclaussen 808
- Kabrhal, G. 739  
 Kaehler u. Martini 315.  
 325  
 Källström, E. 93. 110  
 Kämmerer, H. 328. 646.  
 723. 725. 735. 737. 739.  
 771  
 Kaensche 721  
 Kahlbaum, A. 312. 314  
 Kahnemann u. Co. 570]
- Kahnemann u. Krause  
 625  
 Kalmann, W. 741  
 Kalt, O. 660  
 Kantmann, L. 673  
 Karlinski 820  
 Karsch, W. 689  
 Karsten, H. 773  
 Kasperek, Th. 325  
 Kassner, G. 328  
 Kastle, J. H. 332. 333  
 Kathrein 599  
 Katz, Jul. 713  
 Kaufmann u. Buttler 676  
 Kayser, M. E. 788  
 — O. 645  
 Kebler, L. F. 64. 165.  
 166. 195. 233. 244. 341.  
 762  
 Kedrowsky 695  
 Kellas, A. 327  
 — Alex. 820  
 Keller, C. C. 106  
 — Ida A. 69  
 Kest, J. J. von 325  
 Ketel, B. A. van 641. 664.  
 704  
 Keutmann, L. 840  
 Khowri 15  
 Kiliani, H. 46. 513. 514  
 Kilmer, Fr. B. 222  
 King, George 199  
 Kionka, H. 721. 822  
 Kippenberger, C. 476.  
 579. 838. 839  
 Kissling, R. 697. 824.  
 825. 826  
 Kittel, G. 295  
 Klages, E. 631  
 Klar, M. 295. 307. 333.  
 337. 357. 362. 367. 395.  
 789  
 Kleber, Cl. 473  
 Klecki, V. v. 683. 684  
 Kleemann, W. 391  
 — u. Co. 677  
 Klein, E. 816. 819  
 Klemperer, G. 397  
 Klie, Joh. 813  
 Knobloch, J. 308. 309  
 Knoll u. Co. 525. 548.  
 551  
 Knowlton, F. H. 94  
 Knudsen, P. 504  
 Knüppel, Ch. A. 434  
 Kobert, R. 190  
 Köhler 647  
 König 647. 651  
 Koenigs, W. 486. 492. 494

- Körner 384  
 Kohlmann, Benno 809  
 Kolle 815  
 Komorowitsch, L. 109  
 Koninck, L. de 305. 410.  
 648  
 Korn, P. 589  
 Korsell 676  
 Kóssa, J. 643. 681  
 Kossel 528. 647  
 Kossmann 435  
 Kottmayer, G. 310  
 Koudabachian 773  
 Kraft, F. 584. 595  
 Krahn 128  
 Král, H. 810. 315. 535.  
 768. 856  
 Kramers, J. 490  
 Kramm 643  
 Kreis, H. 646. 725. 785  
 Kremel, Al. 220. 559. 575.  
 578  
 Kremers, Ed. 444. 461.  
 463  
 Kretschmer, Fl. 810  
 Kromer, N. 81. 189  
 Krüger 475. 497  
 — M. 398. 636  
 — P. 362  
 Kubli, M. 487  
 Kühn, M. 660. 664  
 Künmmann 734  
 Kukla 771  
 Kulisch, P. 773. 774. 775.  
 780. 786  
 Kundrat, Fr. 805  
 Kunz-Krause, H. 386. 431  
 Kurzweg 667  
 Kutschinson 370  
 Kwasnik, W. 199  
 Kwiatnowski 680  
  
 Laar, C. 831  
 Labler, K. 713  
 Ladenburg 394. 643  
 Laer, van 771  
 Lagüe, P. 341  
 Lainer, A. 406  
 Lam, A. 646. 723. 739.  
 740  
 Lambotte, A. 358. 638.  
 643  
 Landmann 325  
 Landschoff u. Meyer 550  
 Langbein, H. 744  
 Lange 726  
 Laquer 527  
 Larue, M. 449  
 Latour, E. 62  
  
 Latsche, J. J. 568  
 Laubinger, H. 491  
 Laumonier 731  
 Laurén, W. 99. 139. 534.  
 763  
 Laurenz 352  
 Lauterer, Jos. 89. 219  
 Lautier 137  
 La Wall, Chas. H. 49.  
 88. 321. 578  
 Lawrence, W. R. 24. 119  
 Laxenburg 641  
 Lebbin, G. 375. 673. 727  
 Lebedinsky 658  
 Lecco, M. F. 801  
 Ledden-Hulsebosch, van  
 313. 652. 697  
 Leersum, P. van 198  
 Lefebvre, M. 314  
 Lefranc 353  
 Lehmann, K. B. 649. 806  
 Leichmann, G. 678  
 Leipold, Fr. 311  
 Leistikow, L. 361  
 Lemann, E. A. 47  
 Lembke 818  
 Lemoine 69  
 Lenti, C. v. 817  
 Leone, F. 780  
 Lepierre 815  
 Lépinos, E. 68  
 Lester, F. 615  
 Leufvén, G. J. 654  
 Leupold, O. 324  
 Lewaschow, W. A. 329  
 Lewin 721  
 Lewis, R. 140  
 Lewitzki, 499  
 Liebermann, C. 503. 508  
 Liebrecht, A. 527  
 Liebrich, A. 666  
 Liechti 799  
 Liesegang, E. 299  
 Liefeschütz, J. 392. 393  
 Linde, O. 328. 427. 572.  
 575. 589  
 Lindet, L. 386. 431. 773  
 Lindner, W. 348  
 List, E. 782  
 Littlefield 98  
 Liverseege 757  
 Lloyd, J. U. 191. 238  
 Lobry de Bruyn, C. A.  
 823. 824  
 Lode 811  
 Löffler 300  
 Loesener, Th. 42. 814  
 Loew, O. 25  
 Lohnstein, Th. 326. 639  
  
 Lohoff 721  
 Lonne 346  
 Loeff, G. 166  
 Lowe, Cl. B. 39. 188  
 Lucas, E. W. 309  
 — M. 648  
 Ludwig, E. 652. 821  
 Lübbert, A. 678. 804  
 Lucker, Ed. 65. 363. 364  
 Luer 311  
 Lüdtkke, F. 804  
 Lüscher u. Bömper 325.  
 629  
 Lunan, G. 312  
 Lunge, G. 347. 648. 654  
 Lussou, M. 793  
 Lutz, G. 150  
 Lyon, W. 600  
  
 Mabery, Ch. F. 822  
 Mac Donald, A. 162  
 — Owan 74  
 Mackenzie, von 52  
 Maclaren u. Fleming 677  
 Macquaire, P. 44. 755  
 Mader, W. 676  
 Maetzsche u. Co., C. 310  
 Magnus-Levy, A. 546  
 Mai, C. 645  
 Maiden, J. H. 40. 85. 185  
 Maisch 215  
 Maisel, W. 835  
 Majert, W. 426  
 — u. Ebers 527  
 Majewski 624  
 Makin, C. 409  
 Malfatti, Jos. 738  
 Maljean 752  
 Man, de 679  
 Mantell, H. B. 710  
 Manteuffel, E. 603. 611  
 Mansfeld, M. 646. 722.  
 724. 751  
 Maragliano 557  
 Marchand 670  
 Marchetti, G. 392  
 Marchlewski, L. 400  
 Marcourt 437  
 Mariani 683  
 Marie, T. 371. 381  
 Markownikoff, N. 316  
 Markwald, W. 385  
 Marquis, Ed. 840  
 Marshall, C. R. 69  
 Martenson, J. 349. 621  
 Martin, Ch. 685  
 — R. B. 349  
 Marx, Emil 322  
 — E. 696. 708

- Marpmann, G. 688. 787  
 Mason, M. P. 796  
 Mastbaum, H. 704. 805  
 Matrot, A. 818  
 Matthieu 781  
 Maul, R. 791  
 Maumené 380  
 Maurange 170  
 Mauthner 394  
 Mayer, de 529  
 Mayrhofer, J. 647. 718. 750  
 Medberry 569  
 Meerten, A. van 25  
 Meillère, G. 336. 338. — M. G. 803  
 Meinecke, C. 650  
 Meisner, Joh. 323  
 Meldola, R. 416  
 Melzer, H. 733  
 Mendini, A. 202  
 Merck, E. 41. 186. 285. 334. 349. 362. 414. 417. 430. 431. 497. 509. 515. 526. 547  
 Mercier 326  
 Meunier, J. 401  
 Meyer, Hans 509  
 Meyers, H. M. u. J. F. 676  
 Michel 406  
 Miehe, F. 299. 354. 593. 612. 617. 619  
 Migula 671  
 Miyabe, Kings 18  
 Mjoën, J. A. 104. 389  
 Moberger, J. 110. 339  
 Möhring 348  
 Moeller 49. 113. 132. 492  
 Möllmann 676  
 Möslinger, W. 778. 787  
 Mohr, Otto 676  
 Mohrhoff, Fr. 326  
 Molle, Ph. 218  
 Molinari, M. de 646  
 Monaco 76  
 Morawewski, v. 630  
 Moreigne, H. 82  
 Morfaux 781  
 Morison, J. L. D. 37  
 Moritz, J. 773  
 Moor, C. G. 679  
 Morpurgo 762  
 Morris 36  
 Morse, H. N. 305  
 Mosetig-Moorhof 601  
 Musmeci, M. 151  
 Moureu, Ch. 327. 415. 441  
 Moutier, J. 565  
 Mouveau 473  
 Mühle, K. 785  
 Müller, H. 618  
 — J. 565  
 — O. 427  
 — R. 733  
 — -Thurgau, H. 789  
 Mniencke, Rob. 311  
 Mürrle, Gg. H. 321. 595  
 Mulfinger, J. 297. 319  
 Mulford, J. 85  
 Munkert 513  
 Musset, F. 404  
 — Franz 726  
 Mutniansky 302. 368  
 Mutschler, C. 807  
 Mylius, E. 368  
 Nägeli, W. 722  
 Nagel, Jos. 563  
 Nagelvoort, J. B. 840  
 Naschold 469  
 Naylor 98  
 Negreta 500  
 Negri, G. de 159. 388. 702  
 Nehring, P. 723  
 Neisser, M. 804  
 Nelis, H. 702  
 Nelson, B. E. 12  
 Nencki, M. 410. 631  
 Neuhoeffer, G. 645. 658  
 Neumann, B. 295  
 — O. 817  
 — -Wender 646. 739  
 Nicloux 789  
 Niebel, W. 713  
 Niederhofheim 484  
 Niederstadt 671. 672  
 Nikitin 338  
 Nivière 795  
 Noorden, C. v. 498  
 Notbohm, G. 567. 598. 601  
 Notkin, Ign. 543  
 Noyes 516  
 Nussberger 715  
 Oefele, von 294  
 Oertl, A. 713. 751  
 Oesterr. Pharm. Ges. 295  
 Oetken, Fr. 681  
 Ohlmüller 805  
 Ohlshausen, J. 809  
 Olivier 233  
 — de Ferre 735  
 Oliviero 443  
 Olivers 344  
 Omeis, Th. 311  
 Onge, St. 614  
 Orlow 394. 397  
 Orndorff, W. R. 335  
 Ostertag, R. 661. 714. 719  
 Orth, E. 817  
 Ossowski, C. v. 668  
 Otto, M. 433  
 Overbeck de Meijer, van 811  
 Paal, C. 528  
 Paasch, W. 676  
 Padé, L. 665  
 Pajot 81  
 Palladino 713  
 Paltauf, R. 554  
 Pape, C. 427  
 Parke, Davis u. Co. 68  
 Parker, H. 221  
 Partheil, A. 346. 592. 593  
 Paul, B. H. 201. 210. 312. 504. 649  
 Paulmann 525  
 Passily, M. 311  
 Patein, G. 435  
 Paton, J. M. C. 804  
 Pearman, T. H. 679  
 Peckolt, Th. 40. 51. 119. 126. 128. 138. 148. 154. 183. 194. 199. 240  
 Peinemann, K. 157. 179. 222. 466. 757  
 Pekelharing, C. A. 531  
 Pellet 740. 741. 742. 743  
 Pellizzari 437  
 Perkin, A. G. 37. 39. 130. 149. 184. 537  
 — W. H. 364  
 Perkins, D. 684  
 Perrot 352  
 Peska, Zd. 741  
 Peters u. Rost 312. 314. 322  
 Petersen 659. 669. 679. 681  
 Petit, A. 753  
 Petruschky 557  
 Pettenkofer, v. 816  
 Pfeiffer 555  
 — R. 815. 818  
 Pfister, R. 751  
 Pfleger, Joh. 395  
 Pfuhl, E. 378  
 Pfund, Gebr. 677  
 Phipson, T. L. 740  
 Pierce, H. J. 75  
 Pindstoffe, A. 677  
 Piorkowski 813

- Piutti 418  
 Planchon, L. 14. 15. 54.  
 191. 694  
 Platt, Ch. 407  
 Plugge, P. C. 90. 168.  
 800  
 Poels, J. 721  
 Pokorny, Ferd. 299  
 Polenske, E. 476. 688.  
 694. 740  
 Pollak, Ch. 809  
 Pollard 870  
 Poncet, Glashüttenwerke  
 von 315  
 Pope, W. J. 421  
 Post, E. M. 369  
 Pottiez, Ch. 297  
 Pouchet 147. 609. 610  
 Pouget 485  
 Poupinel 353  
 Power, Fr. B. 473  
 Prentice 468  
 Prehm, H. 841  
 Prinsen, H. C. 176. 401  
 Prior, E. 769  
 Proca, G. 558  
 Prondlock 154  
 Prunier, L. 340. 345  
 Pruyss 184. 503. 610. 621  
 Pusch 295  
 Py 787  
 Quantin, H. 766  
 Quirin 676  
 Quiroga 128  
 Raczowski, S. de 786  
 Radais, M. 586  
 Rafter, G. W. 809  
 Rahlson, E. 813  
 Ramm 660  
 Ramsay, W. 327. 820  
 Ranwez, F. 762  
 Raschig, F. 411  
 Raspe 819  
 Raufuss, Otto 320  
 Raumer, v. 647  
 — Ed. v. 663. 748  
 Rauwerda 168  
 Rayleigh 327  
 Rebière, G. 420  
 Reeb, E. 81. 171. 511  
 Reichard, A. 328  
 Reinke, O. 771. 813  
 Reinking, K. 386. 828  
 Reissmann, A. 725  
 Reitmair, O. 315  
 Remlinger 813  
 Ressler 676  
 Reverdin 193  
 Reyckler, A. 470. 475  
 Reyer 323  
 Ridenour, W. E. 510  
 Richards, E. H. 797  
 Richardson 364  
 — A. H. 800  
 Richter, L. 812  
 Riedel, J. D. 397. 408.  
 494  
 Riegern, E. 778  
 Riegler, E. 305. 350. 332.  
 635. 639. 640. 741. 798  
 Rieter, E. 792  
 Rijn, J. J. van 576  
 Rille 353  
 Rimbach, E. 26  
 Rissling 714  
 Ritthausen, H. 397. 515.  
 517  
 Rivière 183  
 Robinson, A. E. 822  
 Rocques 747. 793  
 Rodriguez 77  
 Roehling, A. 805  
 Röhmman, F. 527  
 Rössing, A. 724  
 Röttger, 647  
 Rolfe, R. A. 156  
 Romijn 422. 519. 803  
 Ronde, J. 295. 302. 560  
 Roos, E. 546. 547  
 Rosenberg, P. 379. 722  
 Rosendahl, H. V. 483  
 Rosenstern 361  
 Rothe 622  
 Roux 677  
 Royère, de la 855  
 Royle, T. 810  
 Rozsengi, 706  
 Rubener, M. 661  
 Rubner, Max 713. 806  
 Rudolf, N. S. 67  
 Ruhemann 335  
 Rump u. Lehnert 346  
 Rupeau 650  
 Rupp 647. 670. 748  
 Rusby 17  
 Russel, H. L. 677. 684  
 Saare 771  
 Sabbatani, L. 359  
 Sacharbekoff, M. P. 678  
 Sachs 803  
 Sadebeck 72  
 Sage, E. 616  
 Saggau 668  
 Sahli 600  
 Sandor, G. 135  
 Salkowski, E. 527  
 Salomin, P. 666  
 Salomon, A. 395  
 Salzer, Th. 309  
 Sapin 567. 608  
 Sargent 161  
 Sartori 673  
 Sauvan, M. L. 133. 137.  
 232  
 Sawyer, T. Ch. 122. 152  
 Sayre, L. E. 63. 69. 78  
 Sburlati, G. 96  
 Scala, A. 696  
 Schach 695  
 Schacherl 295. 578  
 Schacht, C. 295. 604  
 Schaefer 449. 609  
 Schaeffer, R. 626  
 Schaer, Ed. 149. 404.  
 476. 584. 838  
 Schaerges, C. F. 542. 547  
 Schaffer, F. 646. 775  
 Schazki 570  
 Scheffel 676  
 Schelenz 71. 294  
 Schelesnjakow, J. 632  
 Schemmann 143  
 Scheurlen 612  
 Scheurer-Kestner 368  
 Schieber, W. 353  
 Schiff 336. 474. 646  
 Schimmel u. Co. 125. 437.  
 440. 441. 442. 443. 450.  
 451. 452. 453. 454. 455.  
 456. 459. 460. 462. 464.  
 465. 466. 467. 469. 472.  
 473  
 Schjerning, H. 768  
 Schlagdenhauffen, F. 79.  
 81. 171. 511. 829  
 Schleich, C. L. 517. 520.  
 598  
 Schleicher u. Schüll 310  
 Schloesing, Th. 327. 806  
 Schlossmann, A. 662  
 Schlumberger 568  
 Schmelck, L. 816  
 Schmid, A. 646. 789  
 Schmidt, Anton 171  
 — B. 675  
 — E. 471. 499. 506. 507  
 — G. B. 51. 298. 518  
 — Leonh. 326  
 — W. 449  
 Schmied 635  
 Schneegans, A. 73. 536  
 Schneider, A. 246. 294.  
 317. 410. 652. 718. 813.  
 822

- Schneider, C. T. 582  
 — Jos. 820  
 Schöndorff, B. 686  
 Schönfeld, F. 771  
 Schöttler, A. 389  
 Scholtz 485  
 Schoor, O. von 200  
 Schorler, B. 806  
 Schreiner, O. S. 444. 461  
 Schröder, H. 188. 228.  
 386. 610  
 — L. 309  
 Schrötter von Kristelli 84  
 Schrott-Fiechtl 667  
 — — H. 659  
 Schürholz 323  
 Schürmayer, B. 411  
 Schukow, J. 769  
 Schulte, W. 645. 725.  
 786  
 Schultze, Paul 424  
 — W. 588  
 Schultz, Gebr. 328  
 Schulz, Hugo 821  
 — M. 873  
 — W. von 131. 516  
 Schulze, E. 510  
 Schumann, K. 112  
 — W. R. 468  
 Schumacher-Kopp 795  
 Schusterbauer, Fr. 668  
 Schuyten 352. 433. 800  
 Schwabe, W. 606  
 Schwarz 418  
 Schwarzenau, W. 321  
 Schwarzrock, A. 414  
 Schweinfurth 145  
 Schweissinger 611  
 Seccianti 583  
 Scott 330  
 — Moncrieff, W. D. 810  
 Seelig, P. 678  
 Seeliger 658  
 Seiler, F. 661  
 Sendtner 647  
 Senft, E. 326  
 Sergejeff, M. 489  
 Sestini, Quirino 781  
 Setti, G. 642  
 Shaller, J. M. 510  
 Shaw, G. F. 497  
 Shimoyama 64. 188. 190.  
 476  
 Siedel, J. 660  
 Siedler 819  
 Siegemund, E. 320  
 Sieker, A. 422. 428  
 Silber, P. 452  
 Simmonds, P. L. 14  
 Singer, L. 825  
 Skinner, F. 320  
 Skraup, Zd. 828  
 Skupewski, W. 798  
 Slosson, E. E. 805  
 Smale 637  
 Smita, A. 732. 821  
 Smith, A. 236  
 — C. E. 184. 370. 605  
 — E. L. 309  
 — H. G. 40. 150. 185  
 Söhnlein 320  
 Söldner 668  
 Soltsien, P. 706. 708. 709.  
 720. 799  
 Sostegni, L. 780  
 Soulard 624  
 Sourie, M. de la 778  
 Southwell, C. H. 312  
 Soxhlet 655. 693  
 Spitz 651  
 Spaeth, Ed. 668. 680. 695.  
 717. 727. 729. 731. 751.  
 753. 756. 760. 765. 786  
 Spallanzani 683  
 Spampani, G. 685  
 Speer, Otto 324  
 Speier, A. 371  
 Spiegel, L. 502. 508  
 Spillmann 512  
 Spivey 69  
 Squibb, E. 380  
 Staats, G. 541  
 Stadler 319  
 Stark, v. 675  
 Stchegoleff 359  
 Steinkamp, Ch. H. 768  
 Stelling, C. 827  
 Stephan, E. 10  
 Stern 821  
 Stevens, B. B. 194. 299.  
 581  
 Stieger, W. 676  
 Stiehler, R. 317  
 Stift, A. 671. 741  
 Stillich, O. 655  
 Stockes, A. W. 668  
 Stockmeier, H. 646  
 Stohmann, F. 692  
 Stolba 334  
 Stolze, Fr. 437  
 Strassner, E. 806  
 Stribolt, V. 676  
 Striegler 743  
 Strnad, Jos. 739  
 Strobel 594  
 Ström, K. T. 573  
 Strohl, A. 705  
 Strohmer, F. 741  
 Stroup 450  
 Strzyzowski, C. 165  
 Stüblien, A. 679  
 Statzer, A. 647. 675. 681.  
 683. 721. 791. 816  
 Suida 394  
 Suringar, H. 654  
 Swaters, A. B. 173  
 Sweetser, A. 328  
 Swoboda, A. 417  
 Sztanky, A. v. 494  
 Tambach, R. 547  
 Tanret 496  
 Tardy 441  
 Tarosof 39  
 Taselli 683  
 Tassinari, G. 70  
 Tatscheff 681  
 Tegzeira 723  
 Teisler, E. 294  
 Terrasse, G. L. 335  
 Terrat, P. 753  
 Thele, W. 736  
 Thibaut, P. 669  
 Thiel, J. 786  
 Thiele, F. C. 826  
 Thierfelder, H. 678  
 Thörner, W. 645  
 Thoinot 813  
 Thomas 401  
 Thompson, F. A. 533. 721  
 Thoma, H. 436. 839. 856  
 Thomsen, J. 528  
 Thomson, R. T. 672. 673  
 Tichomirow, W. 764  
 Tickle, Th. 481. 482  
 Tiemann, F. 362. 471. 475  
 Tilden 476  
 Tillie, Jos. 39  
 Timpe, Th. 677  
 Töllner 672  
 Tollens, B. 379. 654. 772  
 Tolomei, G. 772  
 Toso 713  
 Tretzel 767  
 Treumann 170  
 Trillat 377  
 Trillich, H. 750. 752  
 Trimble 26. 28. 29. 30.  
 32. 33. 88. 161. 175  
 Tromadorff, H. 411  
 Truax, J. 638  
 Tumsky, K. 363  
 Turcy de Rosier, Le 748  
 Tschirch, A. 5. 7. 86. 538  
 Tsuno 233  
 Tyrer, T. 333. 338

- Uebe 314  
 Uffelmann 328  
 Uhe 761  
 Ulex 772  
 Umney, J. C. 235. 439.  
 459. 468. 757  
 Ungar 491  
 Unna 615. 809  
 Utescher, E. 707. 708.  
 713  
  
 Vagedes, D. 818  
 Valentiner 337. 418  
 Vanderplanken, J. 730  
 Vandevyver, N. 310  
 Vaughan, C. 684  
 Vedrödi 649  
 Vellon, M. 711  
 Verein Schweizerischer  
 Chemiker 654. 685  
 VereinigteChininfabriken  
 Zimmer u. Co. 351. 492  
 Verley, A. 433  
 Vieth, P. 659. 661. 669.  
 676  
 Vietinghoff-Scheel 686  
 Vigier 542. 609  
 Villard, P. 327  
 Villiers, A. 402  
 Vinassa, E. 646. 805  
 Violette, C. 728  
 Virchow, H. 4  
 Visbeck, V. 317  
 Visser 47  
 Vitali, D. 849. 830. 832.  
 834  
 Vloten, van 518. 520  
 Voelker, E. W. 804  
 Voeller, Fr. 316  
 Vogel, H. W. 133. 525  
 — Otto 324  
 Vogl, A. 204. 755. 654  
 — E. 216  
 Vogt 330  
 Vogtherr, M. 52. 690  
 Vohwinkel, E. 325  
 Volkens 16  
 Vossen, L. 405  
 Voswinkel, A. 422. 425.  
 520  
  
 Vreven, S. 104. 415. 507.  
 701  
 Vrij, J. E. de 197. 431.  
 466. 493. 591  
 Vuafart 694  
 Vulpius, G. 329. 359. 368.  
 496. 521. 563. 612  
  
 Waal, G. H. van der 575  
 Wacker, C. 646. 828  
 Wagner, G. 475  
 Wahl, R. 771  
 Wainwright, J. H. 696  
 Walden, P. 384  
 Wallach 475  
 Walter 312. 377  
 Warmbrunn, Quilitz u.  
 Co. 318. 324  
 Wasbutzki, A. 812  
 Wastenson, H. 387  
 Waters, H. H. 347  
 Watts, F. 111  
 Wefers-Bettink 802  
 Weickmann, A. 811  
 Weigert, L. 537  
 Weigmann, H. 647. 656.  
 666. 678. 684  
 Weinhart, P. 644  
 Weinschenck, G. 676  
 Weinzierl von 725  
 Weiske, H. 655  
 Weiss 301. 700. 735  
 Weissbecker 555  
 Weller, A. 487  
 — H. 719  
 Welsch u. Quirin 676  
 Wenderoth, Georg 318  
 Wendtland 355  
 Wenghöffer 361  
 Wentzky, O. 819  
 Westkott, W. C. 384  
 West, S. 351  
 Wettstein, R. von 1  
 Werner, H. 353. 435  
 Werenskiöld 667  
 Wernicke 874  
 Wesenberg 772  
 Weyl, Th. 808  
 Weyland, E. 519. 599  
 Whiffen, Ph. 224  
 Wickl 301  
  
 Widennel, W. E. 668  
 Wiechmann, F. G. 740  
 Wiegand, Th. S. 321  
 Wiese u. Co. 565  
 Wiesner, J. 91  
 Wild, W. 330  
 Wiley, H. W. 99  
 — W. 696  
 Willcox, H. 694  
 Willen, L. 642  
 Willert, A. 751  
 Williams, R. 704  
 Willon 672  
 Willstätter, Rich. 507.  
 508  
 Windisch, Karl 693. 770.  
 771. 777  
 Winkler 685  
 Winter, M. 662  
 Wischegorodsky, S. 818  
 Wischin, R. 772  
 Wischo, Fr. 211. 426  
 Wittlin, J. 678. 812. 813  
 815  
 Wolff, C. 243  
 Wolfenstein, R. 329. 476  
 Woll, F. W. 677  
 Wolpian, L. J. 451  
 Woltke, Wm. 695  
 Wood, C. 42. 69. 326  
 Wright, R. 61. 234  
 Wüthrich, E. 656  
 Wychyram, N. 660  
  
 Yabe, K. 685  
 Yoshimura 14  
 Yvon 542  
  
 Zaleski, J. 631  
 — St. 804  
 Zaloziecki 313  
 — R. 825  
 Zanardi, Fr. 478  
 Zellner, J. 386  
 Zembach, A. 612  
 Ziegenbein, H. 500  
 Zink, J. 695. 815  
 Zürn 679



## Sach-Register.

über Seite 1—856.

## Vorbemerkung.

Im Register nicht berücksichtigt und im Text einzusehen ist:

1. Das alphabetisch nach Autoren geordnete Verzeichniss der **Reactionen und Reagentien** (Seite 246—294).

2. Die Tabelle über die zwischen  $+ 5^{\circ}$  bis  $+ 25^{\circ}$  eintretenden Veränderungen aller specifischen Gewichte von Flüssigkeiten, welche in dem Neudruck der dritten Ausgabe des Arzneibuches für das deutsche Reich enthalten sind (S. 295).

- Abies balsamea**, A. *Fraseri*, A. *Nordmanniana*, A. *Webbiana*, Beschreibung und Bestandtheile 82. 33  
**Abietineae** 26 u. f.  
**Abietineenharze**, Säuren ders. 26  
**Absinthsorten**, verfälschte 795  
**Abwässer**, Untersuchung und Reinigung 807  
**Acacia arabica**, Gerbstoffgehalt 145  
 — *Catechu* s. *Catechu*  
 — *concinna*, chinesischer Seifenbaum 16  
 — *Senegal*, A. *Séyal*, A. *Séyal* var. *multijuga*, A. *fistula*, Beschreibung 145  
**Acaena-Arten**, Beschreibung und Bestandtheile 192  
**Acanthaceae** 34  
**Acer** *Negundo*, amerikanisches Getränk 18  
**Acetanilid**, Einfluss auf den Harn 633  
 — Identitätsreactionen 407  
**Acetessigester**, Erstarrungspunct 301  
**Aceton**, Darstellung 380  
 — geschichtliche Mittheilungen 380  
 — Nachweis im Harn 642  
**Acetonchloroform**, geschichtliche Mittheilungen 380  
**Acetophenonphenetidid**, Darstellung 418  
**Acetylamidophenylhydrazin**, Condensationsproducte mit Acetessigester 408  
**Acidbutyrometer** nach Gerber, de Laval 677  
**Acidbutyrometrie** 667  
**Acokanthera** *Schimperi*, Bestandtheile 39  
**Acokantherin** 39  
**Aconit**, Extractausbeute 587  
**Aconitknollen**, abnormer Bau verschiedener 187  
 — indische 188  
 — im japanischen Handel vorkommende 188  
 — mikroskopisches Aussehen 14  
**Aconitalkaloide**, Beiträge zur Kenntniss 480 u. f.  
 — Zusammenstellung 189  
**Aconitin**, Maximaldosis 297  
 — Nachweis geringer Mengen mit Permanganat 480  
 — neue Reaction 837  
 — quantitative Bestimmung 481  
 — valerianat 479  
**Aconitum heterophyllum**, Alkaloid 483  
 — *Lycoctonum*, Alkaloid 483  
**Acrocomia sclerocarpa**, paraguayisches Mocaya-Oel 159  
**Actinella odorata**, amerikanisches Getränk 18  
**Actinidia arguta**, Heilpflanze der Ainos 20  
**Actol** 382  
**Adenin**, Gewinnung aus Theeextract 398  
**Adenocaulon adhaerescens**, Heilpflanze der Ainos 19  
**Adonidin**, Reactionen, toxikologischer Nachweis 845  
**Adonis aestivalis**, Glykosid 189  
**Aegle Marmelos**, Fluidextract 48  
**Aepfel Frucht**, Anatomie 738  
**Aepfelkraut** und **Aepfelgelée**, verfälschte 736  
**Aepfelsäure**, Charakteristik u. Trennung von anderen Säuren 382. 383  
**Aepfelschnitte**, Zinkgehalt 724

- Aesculus turbinata**, Heilpflanze der Ainos 20  
**Aetherische Oele und Riechstoffe** 437 u. f.  
 — — australische 439  
 — — brasilianische 440  
 — — Darstellung aus Pflanzen in verschiedenen Entwicklungsstadien 437  
 — — Nachweis von Gurjunbalsam 439  
**p-Aethoxylphenylsuccinimid** s. Pyrantin  
**Aethylaether**, Prüfung 363, Gewinnung von alkoholfreiem 368, Einwirkung des Lichts 364  
**Aethylalkohol**, Bereitung aus Asphodelus und Scilla 362  
 — Bereitung aus dem Fruchtfleisch der Kaffee Frucht 200  
 — Bildung in Wachholderbeeren 87  
 — Bestimmung in Bier 769. 770  
 — Bestimmung im Wein 779  
 — forensischer Nachweis 836  
 — Fuselölbestimmung 791  
 — Nachweis u. Bestimmung 789. 790  
 — Prüfung auf Reinheit 363  
 — Reactionen und Nachweis 362  
**Aethylchlorid** Henning 356  
**Aethylformiat**, Eigenschaften 371  
**Aethylverbindungen**, obstartiger Geruch 371  
**Agaricinsäure**, Eigenschaften 384  
**Agave**, mexikanische und ihre wirtschaftliche Bedeutung 35  
 — -Arten (Pulque) 17  
**Agaven**, Anbau und Gewinnung der Fasern 36  
 — Verwendung 35  
**Agropyrum repens** s. Queckenwurzel  
**Ainos**, Heilpflanzen 18  
**Ajodin** 547  
**Akaroidharz**, Bestandtheile 6  
**Alapyrin**, Eigenschaften 390. 391  
**Alaun**, Nachweis im Brod 730  
 — Werthbestimmung 349  
**Albumosen**, Fällungsmittel 522  
**Albumosepepton**, Bestimmung im Harn 638  
**Aldehyde**, Unterscheidung 789, Bestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten 792  
**Aleurites cordata**, Eigenschaften des Holzöls 96  
**Aleuronat-Kornbrod** 731  
**Algosine** 711  
**Alkalicyanide**, Darstellung 395  
**Alkalimetrie**, neuer Indicator 306  
**Alkanna** und ihre Verwandten 52  
**Alkaloide** 476 u. f.  
**Alkaloide Bestimmung**, nach Kippenberger 579  
 — fabrikmässige Darstellung 476  
 — neue quantitative Bestimmung 888  
 — neuere Beobachtungen über Alkalinität 476  
 — Permanganate 481  
 — Stearate 478  
 — neues Reagens 476  
 — neue Reaction 886  
 — Valerianate 479  
 — titrimetrische Bestimmung mit Jodlösung 476  
**Alkaloidchemie** und ihre Ziele 476  
**Alkohole**, Esterbestimmung 790  
 — Reinigung 362  
**Alkoholfamme**, Temperatur 302  
**Alkylkohlen säureäther**, Darstellung 417  
**Allgäu**, Milchuntersuchungen 659  
**Allium Cepa** s. Zwiebel  
**Alloxanthin**, Eigenschaften 397  
**Alnus japonica**, Heilpflanze der Ainos 19  
**Aloë**, Extractausbeute 581  
 — forensischer Nachweis 840  
**Aloin**, Verbindung mit Formaldehyd 509  
**Aluminiumacetat** s. Liquor  
**Aluminiumaceticotartrat**, Darstellung 385  
**Aluminiumborat**, Constitution 349  
**Aluminiumchlorid**, Einwirkung auf Theer- und Erdöldestillate 406  
**Aluminiumsuccinat**, Vorkommen im Holz von Grevillea robusta 185  
**Alumnotäbchen** 565  
**Amanita muscaria**, Zusammensetzung des rothen Farbstoffs 102  
**Amanitin** 102  
**Amaryllidaceae** 35  
**Ameisensäure**, Gehalt in Weintrauben 773  
 — äthylester, Eigenschaften 371  
**Amerika**, Milchwirtschaft 660  
**p-Amidophenole**, acidylirte 417  
**Aminbasen** 394  
**Ammobroma Sonorae**, amerikanisches Getränk 18  
**Ammoniak**, Bestimmung in thierischen Flüssigkeiten und Geweben 631  
 — Entfernung aus Wasser 798, Gehalt in Korkstöpseln 799  
 — völlige Entfernung aus dem Wasser 562  
**Ammoniakharz**, Bestandtheile 5  
 — Prüfung 236  
**Ammoniumcarbonat**, Prüfung 346  
**Ammoniumchlorid**, Nachweis in Salzmikpastillen 595

- Ammoniumchlorid, Reaction 346  
 Ammoniumjodid, Darstellung 346  
 — Prüfung 346  
 Amomum-Art, Heilpflanze von Formosa 22  
 Ampelopsis quinquefolia s. Rhus  
 Amygdalin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 848  
 Amyloform, Darstellung und Eigenschaften 404  
 Amylverbindungen, obstartiger Geruch 371  
 Amyris Gileadensis, Mekkabalsam 54  
 Anacardiaceae 36  
 Anacyclus Pyrethrum, wirksame Bestandtheile 73  
 Anagrin, Localisation 170  
 — Wirkung 485  
 Analgen, Reactionen, toxikologischer Nachweis 843  
 Analysentrichter 311  
 Andrographis paniculata, Beschreibung und Bestandtheile 34  
 Andropogon pertusus und caricosus, Analysen 111  
 — Sorghum, toxische Wirkung 111  
 Anemonin und Derivate 509  
 Anethol, Derivate 441  
 Ang-Khak, Nachweis im Wein 782  
 Angelica refracta, Heilpflanze der Ainos 19  
 Anhalin 59  
 Anhalonin, Anhalonidin 58  
 Anhalonium Engelmanni zur Getränkbereitung 17  
 — fissuratum, A. Jourdanianum, A. Lewinii, A. prismaticum, A. Williamsi, Bestandtheile 58. 59  
 — Vianagra, Alkaloidgehalt 59  
 Anilinblau, Nachweis im Mehl 729  
 Anilinfarbstoffe, Nachweis im Wein 781  
 Anisöl, australisches 439  
 — Ersatz durch Anethol 441  
 — russisches, Bestandtheile 441  
 Anis, Verfälschung durch Coniumfrüchte 239  
 Anisaldehyd, Eigenschaften 442  
 Anneslea febrifuga, Wirkung 170  
 Anona squamosa, Beschreibung, Bestandtheile u. Wirkung der Samen 38  
 Anonaceae 38  
 Ansbach, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 Antiaris toxicaria, Bestandtheile des Milchsaftes 46  
 Antiarol, Antiarharz, Antiarin, Antiarigenin, Antiarose, Antiaronsäure, Eigenschaften 46  
 Antimon, Empfindlichkeit einiger Reactionen 296  
 Antipyrin, Einwirkung auf Körper mit 3 Phenylhydroxyden 435, auf Calomel 435. 436  
 — neue Reaction 486  
 — Verhalten zu Calomel 353  
 — Verbindung mit Formaldehyd 437  
 Antirrhoea-Art, falsche Cinchonarinde 199  
 Antisyphilis-Serum 557  
 Antistreptococcin 556  
 Apfelsinenschalen, Nachweis in Orangenschalen 49  
 Apiol, Prüfung und Eigenschaften 443  
 Apocynaceae 39  
 Apocynum cannabinum, Herzgift 39  
 — u. A. androsaemifolium, Unterscheidung 39  
 Apomorphin, haltbare Lösungen 485  
 — neue Reaction 837  
 Aprikosenöl, Identitätsreaction 701  
 Apothekenmanuale 299  
 Apothekenrevisionen, Bemängelungen bei dens. 295  
 Apparate, chemische 309—317, pharmaceutische 317 u. f.  
 Aqua Amygdal. amar., Aufbewahrung und Abgabe, Blausäuregehalt, Darstellung 564. 565  
 — chlorats, Darstellung 331  
 Aquifoliaceae 42  
 Arachinsäure, Eigenschaften 380  
 Arachis hypogaea, Zusammensetzung der Erdnusschalen 170  
 Arachisöl, Nachweis nach van Engelen 702  
 — Oxydationsgrad 699  
 — Reactionen 701  
 Aralia cordata, Heilpflanze der Anos 19  
 Aräometer, neue 309. 310. 326  
 Aräometerpipette 309  
 Arctostaphylos alpina, Unterscheidung von den Bärentraubenblättern 93  
 Arecafrucht, Heilmittel von Formosa 22  
 Arecanüsse, Vergiftungsfall bei Hunden 159  
 Arecolin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 855  
 — Wirkung 485  
 Arenga saccharifera, Palmenwein 158  
 Argentinische Heilmittel 23  
 Arginin, Vorkommen und Eigenschaften 128. 510  
 Argon, Gehalt in Mineralwässern 820  
 — Vorkommen, Eigenschaften 327

- Aristolochia Kaempferi**, Heilpflanze von Formosa 29  
**Arnica**tinktur, reizende Wirkung 606  
**Aromadendrin** oder **Aromadendrin-säure**, Eigenschaften 150  
**Arsen**, Ausführung und Werth der Bettendorfschen Probe 338. 339  
 — Bestimmung in Mineralwässern 819  
 — Empfindlichkeit einiger Reactionen 296  
 — Gehalt in Tapeten 827  
 — Nachweis in *Ferrum pulveratum* 349  
 — Nachweis in organischen Stoffen 338  
 — neue Bestimmungsmethode 340  
**Arsenige Säure**, Anwendung saurer Lösungen in der Maassanalyse 306  
 — Verhalten im Organismus 830, toxiologischer Nachweis 831  
**Artemisia sacrorum** Ledeb. var. *latiloba*, Heilpflanze der Ainos 19  
**Artocarpeae** 46  
**Arzneibesteck** für den Arzt 325  
**Arzneimittel**, Anwendung und Dosirung starkwirkender 297  
 — Lichtempfindlichkeit verschiedener  
 — Rathschläge zur Aufbewahrung 298  
**Arzneimittellehre**, Beziehungen zur Pflanzensystematik 1  
**Arzneimittelnamen**, Wortschutz 294  
**Arzneibuch**, Vorschläge zur Revision 295  
**Asa foetida**, Bestandtheile 6  
 — Untersuchung 298, Aschengehalt 298  
**Asbestfilter** 811  
**Asclepiadaceae** 47  
**Asparagus lucidus**, Heilpflanze von Formosa 22  
**Asphodelus ramosus** zur Alkoholgewinnung 183. 362  
**Aspidosperma** s. *Quebracho*.  
**Aspidospermin** und **Aspidosamin**, Reactionen, toxiologischer Nachweis 852  
**Aspidium**-Arten, Unterscheidung der Filixrhizome 99  
**Astrophyllum myriostigma**, Alkaloidgehalt 59  
**Atisin**, Eigenschaften 189. 488  
**Atropa Belladonna** s. *Belladonna*  
**Atropin**, neue Reaction 837  
**Atropinjodat**, Eigenschaften 835  
**Atropinestearat** 479  
**Atroscin**, Eigenschaften 505  
**Attalia funifera**, Bahia-Bast 158  
**Augensalben**, Grundlage 614  
 — lichtdichte Gefässe 618  
**Augentropfapparat** 326  
**Aurantiaceae** 48  
**Austern**, Ursachen einer Typhusepidemie 814  
**Australien**, Milchwirthschaft 660  
**Austria-Kaffee** 751  
**Azadirachta indica**, Beschreibung und Inhaltsstoffe 141  
**Babcock's** MilCHFettbestimmung 667  
**Bacilli**, Bougies, Stili 565. 566  
**Backwaaren**, Nachweis von Eigelb 791  
**Bacterium coli anindolicum** u. *B. coli anaerogenes*, 818  
 — — commune, Nachweis 818  
**Baden**, Thermalquellen 815  
**Badersee**, chemische Charakteristik 806  
**Bärentraubenblätter**, Extractgehalt 579  
 — Unterscheidung von *Arctostaphylos alpina* u. *Gaultheria procumbens* 98  
 — verfälschte 14  
**Balanites Roxburghii**, Bestandtheile 25  
**Balata**, Ernte 215  
**Baldrinäther**, obstartiger Geruch 372  
**Baldrianöl**, Bestandtheile 443  
**Baldrianwurzel**, Extractgehalt 579. 581  
**Baldrianwurzelpulver**, mikroskopisches Aussehen 13  
**Balsamodendron** - Arten, *Bdellium* liefernde 56. 57  
 — — Stamppflanzen der Myrrhe 55  
**Bambusa arundinacea** s. *Tabaschir*  
**Baptisia**-Arten, Cytisingehalt 168  
**Baromia megastigma**, Parfümpflanze 204  
**Barosma** s. *Bucco*  
**Baryumchlorid**, arzneiliche Anwendung 348  
**Baryumsulfat**, Fällung mittels Baryumchlorid 347  
 — Löslichkeitsverhältnisse 347  
**Basanacantha spinosa** var. *ferox*, Inhaltsstoffe 194  
**Basel**, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
**Baumwollensamenöl**, Gewinnung 140  
 — neue Reaction 701. 702  
**Bayern**, Berichte der Untersuchungsanstalten 645  
**Bdellium africanum**, opakes Bd, indisches Bd., Eigenschaften und Abstammung 56  
**Becher** für Nutschenfilter 311

- Bebeerin, Eigenschaften 485  
 Becherglas nach Art der Erlenmeyer'schen Kolben 815  
 Belamcauda punctata, Heilpflanze von Formosa 23  
 Belgien, Berichte der Untersuchungsanstalten 646  
 Belladonna, Alkaloidgehalt 220  
 — Extractausbeute 581  
 — verschiedenen Feinheitsgrades, Alkaloidgehalt 220  
 Belladonnaextract u. -Tinctur, Grenzzahlen 576  
 Benzalchlorid, Erstarrungspunct 300  
 Benzaldehyd, Erstarrungspunct 300  
 Benzamid - o - sulfosäure, Darstellung 421  
 Benzoe, Bestandtheile 5  
 Benzoesäure, Einfluss der Salzsäureconcentration bei der Esterification 419  
 — Prüfung 420  
 — Vorkommen in den Harzen 5  
 Benzoessäuresulfimid s. Saccharin  
 Benzoessäuresulfonimide, Darstellung 421  
 Benzoate, Prüfung auf saure und basische 420  
 Benzol, Thiophengehalt 406  
 — Unterscheidung von Benzin 406. 407  
 Benzolderivate 406—438  
 Benzonaphthol, Prüfung 438  
 Benzotrichlorid, Erstarrungspunct 300  
 Benzoylmethylsalicylsäureester 425  
 Benzoylchlorid, Erstarrungspunct 300  
 Berberidaceae 50  
 Berberin, Bestimmung in Extract. Hydrastis 587. 588  
 — neue Reaction 837  
 Berberis aristata, Beschreibung, Bestandtheile der Rinde 50  
 — laurina, arzneiliche Verwendung 51  
 — Lycium, Heilpflanze von Formosa 22  
 — vulgaris, Localisation der activen Prinzipien 138  
 Bergamottöl, Fabrikation 452, Prüfung 454  
 Bergedorfer Milchwirtschaftliche Apparate 676  
 Berlin, Bakteriengehalt der Bassinbäder 813  
 Bern, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 — Einfluss der Abwässer auf die Arve 807  
 Bernstein, Bestandtheile 6  
 Bettendorff's Arsenprobe, Ausführung und Werth, Empfindlichkeit 338. 339  
 Betula Ermani Cham., Heilpflanze der Ainos 19  
 Betula lenta, Bestandtheile 12  
 Betulase 536  
 Bhang 67  
 Bidens Bigelovii, Theepflanze 18  
 Biedert's Rahmgemenge 670  
 Bienenwachs s. Wachs  
 Bier, Alkoholbestimmung u. Grädigkeit 769  
 — Analysen verschiedener Biere 771  
 — Conservierungssalze und deren Nachweis 770  
 — Eisenbestimmung 781  
 — Extractbestimmung 777  
 — Fluornachweis 770  
 — Gährversuche 769  
 — Gefrier- u. Siedepunct u. elektrisches Leitungsvermögen 769  
 — Klärung durch Licht 771  
 — Pasteurisirung in Fässern 771  
 — Saccharin unzulässig 770  
 — Schaumbildung u. Schaumhaltigkeit 771  
 — Schleimgährung erzeugender Bacillus in englischem B. 769  
 — Thrangeschmack 771  
 — Ursache des Kellergeschmacks 771  
 Bierhefen 769  
 Birnfrucht, Anatomie 738  
 Bismuth s. Wismuth  
 Bissa Bol (ostindische Myrrhe), Eigenschaften, Abstammung 57  
 Bittermandelöl, Blausäurebestimmung u. Blausäuregehalt 444  
 Bittermandelwasser s. Aqua  
 Bitterstoffe, Reactionen, toxikologischer Nachweis 844  
 Bixaceae 52  
 Blasenpflaster, schmerzloses 570  
 Blattfarbstoff, gelber 539  
 Blattzähne u. Blattspitzen, Rau und Nervatur mit Rücksicht auf diagnostische Zwecke 4  
 Blandische Pillen 600  
 Blei, Bestimmung im Wasser 801  
 — colorimetrische Bestimmung 648  
 — Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
 — jodometrische Bestimmung 307  
 — Nachweis im Harn 644  
 Bleiacetat, Vorkommen von Berliner Blau 295  
 Bleiessig, Darstellung 369. 370  
 Bleifarbe, giftige 822  
 Bleisalze, Uebergang in die Milch 658  
 Bleisalze, Einfluss auf die Titration nach Fehling-Sorbylet 742

- Bleitetraacetat, Eigenschaften 370  
 Blut, Conservirung mittels Aether 856  
 — Kohlenoxydnachweis 856  
 Blotalbumin, Darstellung 523  
 Blutegelinfusum 548  
 Bochum, Bericht des städtischen Untersuchungsamts 645  
 Bohnenbrei 176  
 Bohnenkäse 176. 685  
 Borassus flabellifer, Palmenwein 158  
 Borax, Nachweis in der Butter 694  
 — Schmelzpunkt 303  
 — Verhalten zu Cocain 495  
 — Werthbestimmung 346  
 — -Carmin, Bereitung und Anwendung 536  
 Borneol, Eigenschaften 442  
 Bornylacetat, Eigenschaften 442  
 Boronia polygalifolia, ätherisches Oel 439  
 Borragineae 52  
 Borsäure, Bestimmung im Fleisch 718  
 — Bestimmung in der Milch 678  
 — Gehalt und Bestimmung in Nahrungsmitteln 651  
 — Nachweis in Mineralwässern 820  
 — Verbreitung in der Natur 344  
 — Verunreinigung krystallisirter 344  
 Bougies 565  
 Brantwein, Aluminiumsulfathaltig 796  
 — Begriff, Veränderungen beim Altwerden, Analysen 793  
 Brassica s. Rübsamen  
 Brechnüsse s. Strychnos  
 Brenzkatechin, neues Darstellungsverfahren 414  
 — monoacetsäure, Darstellung 426  
 Breslau, Bericht des Untersuchungsamts 645  
 — Grundwasser 805  
 Brinsenkäse, ungarischer 685  
 Brod, Alaunnachweis 730  
 — Nährwerth von B. aus Mehlen verschiedener Feinheit 726  
 — Ursachen der Dunkelfärbung 780  
 — Vertheilung der stickstoffhaltigen u. Mineralsubstanzen 729  
 — Zusammensetzung u. Werth verschiedener Sorten 731  
 Brodöl 731  
 Brom, Darstellung aus Laugen 831  
 — Identitätsnachweis 832  
 — Reaction 832  
 Bromeliaceae 54  
 Bromhämol 526  
 Bromnitrosalicylsäure 424  
 Bromoform, Erstarrungs- und Siedepunkt, spec. Gew. 359  
 Bromosin 525  
 Bromwasserstoffsäure, neue Darstellungsmethode 333, gefährliche Verunreinigung 333, Eigenschaften 333  
 Broussonetia papyrifera s. koreanisches Papier  
 Browallia demissa, Untersuchung der Samenschale 218  
 Brucin, Bestimmung in Strychnosdrogen 135, Trennung von Strychnin 136  
 — neue Reaction 837  
 Brunfelsia americana, Alkaloidgehalt 219  
 Bryonin, Eigenschaften und Anwendung 510  
 Buccoblätter, Extractgehalt 579  
 — Glykosid und Aetherisches Oel 203  
 — verfälschte 14  
 Buccoblätteröl, Bestandtheile 445  
 Bucheckernöl, Identitätsreactionen 702  
 Buchöl, Eigenschaften 88  
 Budapest, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 Büffelmilch, Analyse 681  
 Buenos-Ayres, Wasserversorgung 809  
 Büretten, neue 310  
 Buitenzorg, Bericht über den botanischen Garten 1894 24  
 Bulbocapnin, Eigenschaften 500  
 Bulbus Scillae s. Meerzwiebel  
 Bunsenbrenner, verstellbarer 316  
 Bunsenflamme, Temperatur 302  
 Burseraceae 54  
 Butea frondosa, Beschreibung und Anwendung der Samen 170, Eigenschaften des Kino 171  
 Butter, Analysen (Chiwa und Samarkand) 695  
 — Anbahnung allgemeiner Untersuchungen 687  
 — Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Leffmann-Beam 690  
 — Beziehungen von Reinkulturen zu Säuren, Geschmack u. Aroma 693  
 — Borax-Nachweis 694  
 — calorimetrische Prüfung 688  
 — Conservirung 695  
 — densimetrische Prüfung 690  
 — elektrisches Leitungsvermögen 691  
 — Emulsionsprobe und deren Werth 688  
 — gefärbte 694  
 — Geschmacksfehler 693  
 — Gesetz betr. den Verkehr 692  
 — Grenzzahlen für marktfähige Butter 686

- Butter, kalte Verseifung bei Bestimmung nach Reichert-Meissel 687  
 — Prüfung nach Koettstorfer 692  
 — refractometrische Prüfung 689  
 — Schmelzproben u. deren Werth 686  
 — Trübungspunct 692  
 — Ursprung der Fette 685  
 — Verdaulichkeit 695  
 — Vereinbarungen schweizerischer Chemiker 685  
 — Verlust ranziger B. an freier Säure beim Erhitzen u. Waschen 693  
 — Vorprüfungsmethode nach Bischoff und Jahr 686, nach Vogtherr 690, nach Alexander-Katz 686  
 Buttersäure, Bestimmung 694  
 — zwei B. producirende Bakterien 695  
 Buttersäureäthyl- u. amyloester, obstartiger Geruch 372  
 Buttersäure-Gährungsreger, neuer u. dessen Beziehung zur Käsefabrikation 684  
 Butyrometer, ältere u. neuere 667  
 Buxaceae 58  
  
 Cabriuraholzöl, brasilianisches 440  
 Cacao, Analysen 747  
 — Beschreibung einer Plantage auf Trinidad 230  
 — Bestimmung u. Verkehr in Rumänien 745  
 — Nährcacao Hensel 747  
 Cacaobougies 565  
 Cacaobutter, Jodzahlen 704. 705  
 — Nachweis von Paraffinöl 705  
 — spec. Gew. bei 100° 697  
 Cacaopräparate, Theobrominbestimmung 746  
 Cadmium, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
 Caesalpinia bicolor, neues Brasilholz 61  
 Caesalpiniaaceae 61  
 Cacteen 58  
 — Beiträge zur chemischen Charakteristik 58  
 Cagliari, Trinkwasser 815  
 Calamintha acinosa, Sphärokrystalle 217  
 Calamus-Arten u. deren Producte 158  
 Calciumglycerinphosphat 366  
 Calciumjodid, Prüfung 345  
 Calciumsulfid, Prüfung 347  
 Calicanthussamen, Alkaloid 486  
 Callitris-Arten, Stammpflanzen des australischen Sandarak 85  
 Callitrolsäure 86  
 Calomel s. Quecksilberchlorür  
 Calmusöl, Löslichkeitsverhältnisse 447  
 Calmuswurzel, mikroskopisches Aussehen 13  
 Camellia sasanqua, chinesischer Seifenbaum 16  
 — theifera, Leppett-Thee 232  
 Campecheholz, Extractgehalt 579  
 Cannabineae 67  
 Cannabis indica, actives Princip 69  
 — — Cultur, Ernte, Präparate 67  
 — — Extractgehalt 578  
 — — unwirksamer 68  
 Cannabinol 69  
 Canthariden, verfälschte 244  
 Caprifoliaceae 69  
 Capsicum-Arten, Untersuchung der Samenschale 218  
 Capsicumtinctur 607  
 Capsulae 566—568  
 Carbolmull, Darstellung durch Capillar-Attraction 621  
 Carbolöl, Phenolbestimmung 593  
 Carbolsäure, Einfluss auf den Harn 632  
 — Maximaldosis 297  
 Carbolverbandstoffe, Werthbestimmung 623  
 Carex arenaria u. C. disticha s. Queckenwurzel  
 Carissa ovata var. stolonifera, Glykosid 40  
 Carmin s. Boraxcarmin  
 Carnaubawachs, spec. Gew. bei 100° 697  
 Carotin, Vorkommen in Kürbissen 84  
 Carquejaöl, brasilianisches 440  
 Carvon, Bestimmung im Kümmelöl 460  
 Caryota urens, Palmenwein 158  
 Cascara Sagrada, Extractgehalt 572  
 — — Lokalisation der activen Principien 190, Geschichte u. Nomenclatur 191, anatomische Beschreibung 191, wirksame Stoffe 192, wirksames Präparat 192  
 — — s. auch Extract  
 Cascinium fenestratum, falsche Colombowurzel 144  
 Casein, Bestimmung in Milch 680  
 — Trennung von den löslichen Eiweissstoffen der Milch 662, Bestimmung in der Milch 662  
 — Umwandlung in Albumose u. Pepton mittels einer Bakterie in der Milch 677  
 Caseinverbindungen, Darstellung 527  
 Cascarille, Extractausbeute 581  
 Cascarillin, Darstellung u. Eigenschaften 97  
 Cassava s. Manihot  
 Cassia Abrus, arzneiliche Anwendung der Samen 62

- Cassia angustifolia* u. *C. acutifolia* s. Sennesblätter  
 — *marilandica*, Erkennung in Sennesblättern 63  
 — *occidentalis* u. *C. obtusifolia*, Vorkommen von Emodin in den Samen 64  
 — Tora, Heilpflanze von Formosa 23  
*Cassiaöl*, Verfälschung mit *Colophonium* 449  
*Catechu*, neue Fassung für D. A. III. 146  
*Catechusorten*, Unterscheidung 146  
*Catechutinctur*, Fassung des Artikels D. A. III 607  
*Catgut*, Sterilisation 626. 627  
 — versilberter 626  
*Ceanothus americanus*, Theepflanze 18  
*Cedernhölzer*, Studie über die verschiedenen 87  
*Cedrelaholzöl*, brasilianisches 440  
*Celastraceae* 69  
*Celastrus paniculatus*, Wirkung der Samen 69  
 — *scandens*, Farbstoff des Arillus 69  
*Cellulose*, quantitative Bestimmung 654  
*Celluloseacetat*, Darstellung 406  
*Celosia argentea*, Heilpflanze von Formosa 22  
*Centrifuge* 316  
*Cephaelin*, Bestimmung in der *Ipecacuanha* 201  
*Ceresin*, spec. Gew. bei 100° 697  
*Cereus giganteus* u. *C. Thurberi*, zur Getränkbereitung 17  
 — *grandiflorus* u. *C. peruvianus*, Alkaloidgehalt 59  
*Cerotinsäure*, Eigenschaften 381  
*Ceroxylon andicola*, Wachspalme 158  
*Cetaceum*, Eigenschaften 244  
*Cetin* 244  
*Chagual-Gummi*, Abstammung und Eigenschaften 54  
*Chamäleonlösung*, Titerstellung 305  
 — Titer 798  
*Chamaelirium carolinianum*, falsche *Sanguinaria* 167  
*Chartae* 568  
*Cheiranthus Cheiri*, Inhaltsstoffe 87  
 Chemie der Nahrungs- u. Genussmittel u. der Gebrauchsgegenstände 645  
 Chemisch reine Präparate, Mittel u. Wege zur Gewinnung 294  
 Chemische Apparate 309—317  
*Chimaphilin* u. dessen Derivate 510  
 Chinaalkaloide, Ersetzung von Hydroxyl durch Wasserstoff 492  
 — Nomenklatur 486  
*Chinamin*, Reactionen 853  
 Chinasäure, Darstellung 197  
 Chinassaurer Kalk, Darstellung 197  
 Chinawein, Bereitung 783  
 Chinidin, neue Reaction 857  
 Chinin, Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten 490  
 — neue Reactionen 486  
 — neue Reaction 837  
 — praktische Formen gegen Keuchhusten 491  
 — Schwefelsäurereaction 489  
 — stereoisomer mit Conchinin 486  
 — Titration 489  
 Chinincarbonsäureäthylester (*Euchinin*), Eigenschaften 492  
 Chininferroocitrat, Darstellung 492  
 Chininjodat, Eigenschaften 335  
 Chininphosphat, Verunreinigung 491  
 Chininsalze, Prüfung nach Kubli 487, nach anderen Methoden 490  
 Chininsulfat, efflorescirende Natur des krystallisirten 486  
 Chinesische Seifenbäume 16  
 Chinoform 431  
 Chinolin, Erstarrungspunct 300  
 Chinolinbasen 434 u. f.  
 Chinolinderivate, Darstellung 434  
 Chinosol 435  
 Chionanthin 517  
 Chlor, Brom, Jod 331—335  
 — Bestimmung im Chlorkalk 306  
 — neues Fabrikationsverfahren 331  
 — Titration bei Gegenwart von Natrium- u. Kaliumcarbonat 333  
 Chloral, Verbindung mit Hexamethylentetramin 380  
 Chloralhydrat, Einfluss auf den Harn 632  
 — Verhalten zu Stärke u. Jod 404  
 Chloralosen 400 401  
 Chlorate, Reaction 334  
 — jodometrische Bestimmung 306  
 — volumetrische Bestimmung 334  
 Chloride, volumetrische Bestimmung 334  
 Chloris barbata, Analyse 111  
 Chlorjod, Verbindungen mit Diazokörpern 408  
 Chlorklösung, Darstellung 331  
 Chlornitrosalicylsäure 424  
 Chloroform, Darstellung aus Tetrachlorkohlenstoff 356  
 — Einstellung auf das spec. Gewicht 357  
 — Einwirkung auf Stärke 404  
 — — — 726  
 — forensische Bestimmung 336  
 — Conservirung 358  
 — Prüfung 357. 358



- Chlorophyll, Chemie 538  
 p-Chlorphenol 410  
 Chlorwasserstoffsäure s. Salzsäure  
 Chokolade, Verkehr in Rumänien 745  
 — Zuckerbestimmung 747  
 Cholera, Trinkwasser als Ursache 817  
 Choleraserum 555  
 Choleravibrionen, Lebensdauer in Aquarien, Züchtung im Meerwasser 817  
 — Lebensdauer in Wasser verschiedener Herkunft 879  
 — Unterscheidung von ähnlichen 817, Erkennung der echten 818  
 — Verhalten in den indischen Flüssen 818  
 Cholerabazillen, Verhalten in verschiedenen Nährmedien 816  
 Cholesterin, Beiträge zur Kenntnis 394  
 Christbaumconfect, Untersuchung 739  
 Chromsäure, jodometrische Bestimmung 307  
 Chrysanthemum, Insectenpulverpflanzen 74  
 — leucanthemum, Schleimzellen 217  
 Chrysophansäure, Einfluss auf den Harn 633  
 Cichorium, therapeutischer Werth 184  
 Cicutia maculata, ätherisches Oel 450  
 Cinchonamin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 853  
 Cinchonaalkaloide, amorphe 493  
 Cinchonapflanzungen auf Java 198, in Vorderindien 199  
 Cinchonarinde, Digitalinartige Reactionen 838  
 Cinchonarinden, falsche 14. 199  
 — Schädlichkeit des Erntens durch Kratzen und Schaben 198  
 — Uebersicht d. Werthbestimmungsmethoden 195, Brauchbarkeit der Keller'schen Bestimmungsmethode 197  
 Cinchonidin, neue Reaction 837  
 Cinchonin, neue Reaction 837  
 — stereoisomer mit Cinchonidin 486  
 — Umlagerung in Cinchonidin 494  
 Cinchotenin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 853  
 Cineol, Eigenschaften 459  
 Cinnamomum Camphora s. Kampher  
 — Cassia s. Zimmt  
 Citriosma-Arten, brasilianische Heil- u. Nutzpflanzen 148  
 Citronellalreihe, Verbindungen 471  
 Citronellol, Eigenschaften 469  
 Citrus decumana u. C. Paradisi, Unterscheidung 49  
 — vulgaris s. Orangen  
 Citronenöl, Fabrikation 453, Prüfung 457  
 Citronensäure, Charakteristik u. Trennung von anderen Säuren 382. 383  
 — Löslichkeit in Aether 383, Verunreinigungen 384  
 — Vorkommen von Berliner Blau 295  
 Cladastria amurensis, Heilpflanze der Ainos 20  
 Clusiaceae 70  
 Cneorum tricoccum, Wirkung 79  
 Cnicus arvensis, Bestandtheile 75  
 Cocablätter, Bestimmung des Cocaingehalts 95  
 — Extractgehalt 572  
 — pharmakognost. Mittheilungen 94  
 Cocain, neue Reaction 838  
 — Prüfung 496  
 Cocainaluminiumcitrat, Eigenschaften 494  
 Cocainhydrochlorid, Verhalten zu Jodol 494, Verhalten zu Borax 495  
 Cocainsalben 616  
 Cocainstearat 479  
 Cocculus leoeba, Anwendung u. Bestandtheile 15  
 Cocosbutter, Molekulargewicht der Fettsäuren 695  
 — Verdaulichkeit 695  
 Codein, neue Reaction 837  
 Codeinjodat, Eigenschaften 335  
 Codex alimentarius austriacus, Entwürfe: Gemüse 654, essbare Pilze 654, Käse 681, Getreide 725, Gewürze 755  
 Coelococcus-Arten, Stammpflanzen der Tahitinüsse 25  
 Coffea arabica s. Kaffee  
 — stenophylla, Hochland-Kaffee von Sierra Leone 201  
 Coffein, Bestimmung im Thee 753  
 — Synthese 398  
 — und dessen Salze 496. 497  
 Coffeinjodol, Eigenschaften 499  
 Coffeinnatriobenzozat, Darstellung u. Gehalt 498  
 Coffeintabletten, Gehaltsbestimmung 598  
 Cognak, Fabrikation 796  
 Cola acuminata, Anbau 222  
 — — Cultur auf Jamaica 222  
 Colanüsse, Analyse 224  
 — Bestandtheile der frischen, getrockneten u. gebrannten 228  
 — Extractgehalt 572  
 — Menstruum für frische C. 228  
 — neue 223, falsche 223  
 Colanin, quantitative Bestimmung in Colapräparaten 224. 226

- Colapräparate, Darstellung 225  
 Colchicum, Extractgehalt 579  
 Colchicumknollen, ostindische 130  
 Colchicumpräparate, Identitätsreactionen 607  
 Coldcream 616  
 Coliräparate 322. 323  
 Collodium, neue Bereitungsart 568  
 Colocasia antiquorum, Bestandtheile des Schleims 14  
 Colombosäure, Eigenschaften 144  
 Colombowurzel, Bestandtheile, Werthbestimmung 143, fluorescirender Bestandtheil 144  
 — Extractgehalt 579  
 — falsche 144  
 Colombowurzelpulver, mikroskopisches Aussehen 13  
 Colophonium, Bestandtheile 6  
 Columbin, Eigenschaften 144  
 Colutes arboreascens, Erkennung in Sennesblättern 68  
 Colzaöl, Oxydationsgrad 699  
 Combretaceae 72  
 Combretum album u. C. micranthum, Stammpflanze der Kinkeliba 72  
 Commelina communis, Heilpflanze von Formosa 23  
 Commiphora simplicifolia, Myrrhe liefernd 55  
 Compositae 73  
 Condensirte Milch, Analysen, Classification 679. 680  
 Conditorwaaren s. Zuckerwaaren  
 Condurangin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 849  
 Condurango, Extractgehalt 572  
 Confitüren, Analyse 736  
 Coniferen Nordamerikas, Studie 26 u. f.  
 Coniumfrüchte in Anis u. fructus Cuminum 289  
 Conium maculatum, Coniingehalt in verschiedenen Entwicklungsperioden 234, Extractgehalt 579  
 Connaraceae 79  
 Connarus africanus, Bestandtheile u. Wirkung 79  
 Conserven, Analyse 724  
 — zinnhaltige 723  
 — u. Conservierungsmittel 721  
 Conservierungsmittel, Zusammensetzung 722  
 Constantes Niveau, Herstellung in grösseren Kesseln 313  
 Convallamarin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 846  
 Convolvulin, Derivate 511  
 Convolvulaceae 80  
 Copaiba conjugata (C. Mopane), Copal-Pflanze 10  
 Copaifera officinalis 64  
 Copaivabalsam, Bestandtheile 6  
 — Einfluss auf den Harn 682  
 — Handelsmittheilungen 64  
 — Nothwendigkeit der Prüfung auf Gurjunbalsam 64  
 — Prüfung 64 u. f.  
 Copal, Bestandtheile 6  
 — Bestandtheile d. Zanzibar-Copals 10  
 Copale, afrikanische 9  
 Copernicia cerifera, Wachspalme 158  
 Corchorin 233  
 Corchorus capsularis, Bestandtheile u. Giftigkeit der Samen 238  
 Coriaria myrthifolia, falsche Sennesblätter 62  
 Cornutin, Darstellung, Eigenschaften 106  
 Cornutinoitrat, Eigenschaften 499  
 Coronilla scorpioides, chemische Untersuchung 171  
 Coronillin, Eigenschaften u. Wirkung 511  
 — Coronillein, Eigenschaften 171  
 Corydalisalkaloide, Beiträge zur Kenntniss 499  
 Corypha Palmetto, Kohlpalme 161  
 Cotoin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 850  
 Cottonöl, Oxydationsgrad 699  
 Cremastra Wallichiana, Heilpflanze der Ainos 20  
 Cresol s. K.  
 Crinum asiaticum var. toxicarium, arzneiliche Verwendung 181  
 Crocus s. Safran  
 Croton corymbosus, Theepflanze 18  
 — Eluteria, Untersuchung u. Bestandtheile der Rinde 97  
 — oblongifolium, Eigenschaften der Samen 98  
 Cruciferae 81  
 Cryptocarya guyanensis, technische Verwendung 129  
 Cubeben, Charakteristik der echten 179 u. f.  
 — Extractgehalt 579  
 — Verfälschungen u. Substitutionen u. deren Nachweis 179 u. f. 757  
 Cubebin, Eigenschaften 180  
 Cucurbita Pepo s. Kürbis  
 Cucurbitaceae 84  
 Cumarin, Löslichkeitsverhältnisse 450  
 Cuminöl, Eigenschaften 451  
 Cuminumfrüchte, Beimischung von Coniumfrüchten 239  
 Cupratin, relative Unschädlichkeit 526

- Cuprein, Reactionen, toxikologischer Nachweis 853  
 Cupressineae 85  
 Cupuliferae 88  
 Curcuma pulver, mikroskopisches Aussehen 18  
 Cyanide, Darstellung 395  
 Cyanverbindungen, forensischer Nachweis 834. 885  
 Cyanwasserstoff, Bildung aus ungesättigten organischen Verbindungen bei Gegenwart von salpetriger Säure in der Kälte 431  
 — Gehalt und Bestimmung im Bittermandelöl 444  
 — Nachweis 242  
 Cycadaceae 89  
 Cynanchum caudatum, Heilpflanze der Ainos 19  
 Cynoctonin, Eigenschaften 484  
 Cynodon distichon s. Queckenwurzel  
 Cypressenöl gegen Keuchhusten 451  
 Cystin in Seethieren 245  
 Cytisin, Localisation 170  
 — Reactionen, toxikolog. Nachw. 854  
 — Verbreitung in der Familie der Leguminosen 168  
 Cytisus-Arten, Schleimzellen 217  
 Czernowitz, Bericht d. Untersuchungsanstalt 646  
  
 Daemonorops Draco, Bestandtheile des Drachenbluts 159  
 Dammar, Abstammung 91  
 — Bestandtheile 6  
 — chemische Untersuchung 92  
 α-Dammar-Resen 93  
 Dammarolsäure 92  
 Dampfapparat mit Gegenstromkühler 321  
 Dampfbad mit grosser Trockenfläche 312  
 Dampfgasapparat 321  
 Dampfkoch- u. Abdampfkessel 321  
 Daphne alpina u. D. Gnidium, Localisation des Daphnins 232  
 Daphne chinensis Lam. var. breviflora, Heilpflanze der Ainos 19  
 Dasylium mexicanum, amerikanisches Getränk 18  
 Datura alba, D. fastuosa u. D. ferox, Bestimmung d. Alkaloidgehalts 221  
 Datura-Arten, Alkaloidgehalt australischer 220  
 — amerikanisches Getränk 18  
 — Untersuchung der Samenschale 218  
 Decocta, concentrirte unzulässig 569  
 Infusa 569  
 Dehydrocorydalin, Eigenschaften 500  
  
 Derivate der Kohlensäure und des Harnstoffs 395—400  
 Dermatol, Darstellung 428  
 Dermatolgaze 624  
 Desinfektionsmittel aus Oxychinolin 435  
 — Phenolbestimmung 409  
 Destillationsapparate 312  
 Deutschland, Berichte der Untersuchungsanstalten 645  
 Dextrin, Nachweis im Honig 733  
 Dextrosenzucker, Untersuchung 740  
 Dniepr-Wasser, Reinigung 806  
 Drachenblut, Bestandtheile 5  
 Dracoalban, Dracoresen, Dracoresinotannol, Eigenschaften 160  
 Dreisäurige Alkohole 364 u. f.  
 Drimys Winteri, nicht Stammpflanze der Cotorinde 240  
 — — var. revoluta, angustifolia u. magellanica, Anwendung 240  
 Drogen, chemische Vorgänge bei der Gewinnung 2  
 — Conservirung 9  
 — Extractgehalt 572. 578  
 — geographische Verbreitung (Waldregion der Neuen Welt, europäische Waldregion u. Sibirien) 14. 15  
 — Handel in Südfrankreich 15  
 — mikroskopische Prüfung gepulverter 12  
 — verfälschte amerikanische 14  
 — Werthbestimmung 559  
 Diabetesmilch 671  
 Diachylonsalbe, haltbare 616  
 Diastase, Bestimmung im Malzextract 590  
 Dibenazonin 482  
 Dibromsalicylsäure 424  
 Dichloralglykose 401  
 Dichlorsalicylsäure 424  
 Dichtigkeitsmesser für Flüssigkeiten 318. 314  
 Dichondra repens, Heilpflanze von Formosa 22  
 Didymine 548  
 Diffusionshülsen 310  
 Digitalin, Reactioniren, toxikologischer Nachweis 847  
 Digitalinartige Reactionen von Cinchona-Bestandtheilen 838  
 Digitalis, Bestandtheile, Arzneiformen 216  
 — Extractgehalt 578  
 — verfälschte 14. 215  
 Digitalis-Glykoside und deren Spaltungsproducte, Nachweis 513  
 Digitonin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 847  
 Digitoxin, Eigenschaften 514

- Dihydrooxypyridin 526  
 Dijodsalicylsäurephenylester 425  
 Dillöl, Eigenschaften 451  
 — terpenfreies 451  
 Dimorphandra Mora, falsche Colanüsse 228  
 Dinitrossalicylsäure 424  
 Dioscorea rhipogonoides, Heilpflanze von Formosa 21  
 — -Arten, Kulturformen der Yams von Usambara 90  
 Dioscoreaceae 90  
 Diosmoceae 90  
 Diosmin 203  
 Diosphenol, Eigenschaften 446  
 Dipenten, Darstellung 475  
 Dipterocarpaceae 91  
 Diphtherie antitoxin 552  
 — -Heilserum, Controle, Trübwerden, Concentration verschiedener Heilsera 552 u. f., 500faches 554, Einwirkung verschiedener Conservierungsmittel 554  
 — — trockenes 555  
 Diphtherietoxine 551  
 Ditalin u. Ditamin, Reactionen, toxi-kologischer Nachweis 853  
 Djamboeblätter, Analyse, Wirkung 152  
 Dolichos ensiformis, Heilpflanze von Formosa 22  
 Dorna-Watra, Analyse der Falkenhayn-Quellen 821  
 Dortmund, Bericht des Untersuchungsamts 645  
 Dosis maxima pro die D. A. III? 297  
 Dover'sche Pulver, Originalvorschrift 602  
 Duboisia-Arten, Alkaloidgehalt australischer 219  
 Dünndarmkapseln u. -Pillen, patentirte Verfahren 599  
 Dulcin, Nachweis in Getränken 745  
 — neue Reaction 413  
  
 Ebullioskop z. Alkoholbestimmung 770  
 Echinocereus mamillosus, Alkaloidgehalt 59  
 Edelweiss-Camembert, Analysen 683  
 Eibsee, chemische Charakteristik 806  
 Eichenrinde, Gerbstoffgehalt u. -Bestimmung 89  
 Eichentannoform, Eigenschaften 430  
 Eier, Beurtheilung 712  
 — Conservirung 713  
 — Conservirungsapparat 824  
 — Schimmelpilze im Innern 713  
 — Veränderungen der Eisubstanz 713  
 Eieröl, Eigenschaften 713  
  
 Eigelb, Nachweis in Backwaaren u. Mehlconserven 731. 732  
 Einnehmegläschen, neue Form 298  
 Einsäurige Alkohole, Aether u. zugehörige Verbindungen 362  
 Eiscrème, Giftbacillen 684  
 Eismaschine 824  
 Eispillen, Apparat 324  
 Eisen, Bestimmung im Wein, u. dergl. 781  
 — colorimetrische Bestimmung 648  
 — Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
 — Nachweis im Jodeisenleberthran 594  
 Eisenalbuminat, Darstellung u. Prüfung 523  
 Eisenbromid, Darstellung 351  
 Eisenchlorid, Einwirkung auf Hg 352  
 — Nachweis 351  
 Eisenglycerinophosphat 366  
 Eisen s. auch Ferrum u. Liquor  
 Eiweiss, Nachweis u. Bestimmung im Harn 637 u. f.  
 — Pyridinderivat 525  
 — Verhalten zu Halogenen 524. 525  
 Eiweissstoffe 517 u. f.  
 Elaeagnus angustifolia, Sphäro-Kry-stalle 217  
 Elaeis guineensis, Oelpalme 158  
 Elberfeld, Bericht des Untersuchungsamts 645  
 Elemiöl, Eigenschaften 452  
 Elixir Colae, Darstellung 226  
 Elsholtzia cristata, Heilpflanze der Ainos 19  
 Emaile, Analyse 823  
 Emetin, Bestimmung in der Ipecacuanha 201. 202  
 — neue Reaction 837  
 Emmenthaler Käse, Erforschung des Gährungsverlaufes 684  
 Emodin, Vorkommen in den Samen von Cassia-Arten 64  
 Emplastra 569  
 Emulsionen, Saponin- 570  
 Enzian, Extractgehalt 579. 581  
 Eosot 416  
 Epiphyllum Russelianum, Alkaloidgehalt 59  
 Epipremum mirabile, Heilpflanze von Formosa 21  
 Erdnussöl s. Arachisöl  
 Erdöldestillate, Einwirkung von Aluminiumchlorid 406. (s. auch Petroleum.)  
 Ergotin, Eigenschaften 108  
 Ericaceae, Gerbsäure verschiedener 93  
 Eriodendron aufractuosum (Kopokpflanze) 141

- Erodium cicutarium**, Wirkung u. Bestandtheile 109  
**Erstarrungspuncte** einiger Verbindungen 300  
**Erythrophloein**, Reactionen, toxikologischer Nachweis 852  
**Erythroxyloaceae** 94  
**Eserin** u. **Eseridin**, Reactionen, toxikologischer Nachweis 854  
**Essenzen**, Alkoholbestimmung 790  
**Essig**, Nachweis von Alkoholesig 766  
 — Nachweis von Mineralsäuren 766  
**Essigsäure**, Gehalt in Südweinen 775  
 — Siedepunct 367, Bestimmung im rohen Holzesig 368  
**Esslöffel**, Normirung des Inhalts 298  
**Ester**, Darstellung 371  
**Eucainhydrochlorid**, Darstellung und Eigenschaften 495, Prüfung 496  
**Eucalyptol**, Eigenschaften 459  
**Eucalyptus citriodora**, ätherisches Oel 439  
 — globulus, biologische Wirksamkeit 151  
 — -Kino, Bestandtheile 150  
**Eucalyptussalbe** 616  
**Eucasin**, Darstellung u. Eigenschaften 527  
**Euchinia**, Eigenschaften 492  
**Euchresta**-Arten, Cytisingehalt 168  
**Eucommia ulmoides**, Stammpflanze der Tu Chung-Rinde 238  
**Eugenia Pimenta** 151  
**Eugenol**, Synthese u. Constitution 415  
**Euphorbiaceae** 96  
**Euphorbium foeniculaceum**, ätherisches Oel 459  
**Euryangium Sumbal**, Untersuchung der Wurzel 284  
**Eurythrol** 550  
**Exsiccator**, neue 815, Fällung 815  
**Extract**, Bestimmung im Wein u. s. w. 777  
 — Gehalt einiger Drogen, welche zu Fluidextracten verwendet werden 572. 578  
**Extracta** 571—593  
 — Ausbeute 572. 578. 579. 581.  
 — Bereitung 572 u. f.  
 — chemische Natur einiger indifferenten Bestandtheile 571  
 — Conservirung dicker u. trockener 578  
 — Grenzzahlen 575  
 — modificirte Darstellung narkotischer 579  
 — patentirtes Darstellungsverfahren 578  
 — Prüfung 571 u. f.  
**Extracta fluida**, Glykosegehalt 577  
 — — Reinigung des abdestillirten Alkohols 577  
 — narcotica, Darstellung 575  
**Extractionesapparate** 322  
**Extractum Aconiti**, Identitätsprüfung 579  
 — **Belae fluidum** 48  
 — **Belladonnae**, Alkaloidgehalt 579  
 — — Grenzzahlen 576  
 — — Identitätsprüfung 580  
 — **Bursae pastor. fluid.**, Darstellung 577  
 — **Cannabis**, Identitätsprüfung 590  
 — **Cascarae Sagradae examaratae**, Darstellung 577. 581, Identitätsreaction 581  
 — — fluid.. Grenzzahlen 576  
 — — fluid., Gehalt an Extractivstoffen 575  
 — **Chinae**, Alkaloidgehalt des trockenen u. des Fluidextracts 578. 579  
 — — fluidum, Darstellung 577  
 — — liquid., kolorimetrische Werthbestimmung 581  
 — **Cocae fluid.**, Darstellung u. Werthbestimmung 577. 583  
 — **Colae fluid**, Darstellung 577  
 — — spiss. u. fluid., Darstellung 225  
 — **Colchici**, Alkaloidgehalt 579  
 — — Identitätsreaction 607  
 — **Colombo fluid.**, Darstellung 577  
 — **Conii**, Alkaloidgehalt 579  
 — — Identitätsprüfung 580  
 — — fluidum 284  
 — **Damianae fluid.**, Darstellung 577. 583  
 — **Digitalis liquid.** Denzel 588  
 — **Fabae calabaricae**, Alkaloidgehalt 579  
 — **Filicis**, Werthbestimmung 583 u. f.  
 — **Frangulae fluid.**, Normirung des Gehalts an Extractivstoffen 575  
 — **gentianae fluid.**, Darstellung 577  
 — **Hydrastis canadensis**, Grenzzahlen 576  
 — — fl., Maximaldosis 297  
 — — Normirung des Extractivstoffgehalts 575  
 — — Werthbestimmung 587. 588  
 — **Hyoscyami**, Alkaloidgehalt 579  
 — — Identitätsprüfung 580  
 — **Kava-Kava fluid.**, Darstellung 577  
 — **Malthi**, Prüfung u. Werthbestimmung 589  
 — **Opii**, Grenzzahlen 576  
 — — Identitätsprüfung 580  
 — — siccum u. fluid., Alkaloidgehalt 574

- Extractum Pichi fluid.**, Darstellung 577
- **Quebracho liquid.**, Grenzzahlen 576
  - **Rhei fluid.**, Darstellung 577
  - **Rhoisaromat. fluid.**, Darstellung 577
  - **Sarsaparillae fluid.**, Darstellung 577
  - **Secalis cornuti fluid.**, Darstellung 592
  - — — Normirung des Extractivstoffgehalts 575
  - **Stramonii**, Alkaloidgehalt 579
  - **Strychni**, Alkaloidbestimmung 592
  - — Identitätsprüfung 581
  - — **spissum u. fluid.**, Alkaloidgehalt 573
  - **Syzygii Jamb. fluid.**, Darstellung 577
  - **Uvae Ursi fluid.**, Darstellung 577
- Fagraea peregrina**, Bestandtheile 25
- Fagus s. Buche**
- Farben**, Grundsätze über deren Verwendung in Nahrungs- u. Genussmitteln 654
- Farbstoffe** 536 u. f.
- Spektralanalyse toxikologisch und pharmakologisch wichtiger 556
- Farnkraut s. Filix**
- Fasslager** 324
- Faulbaumrinde**, Extractgehalt 572
- Fenchel, japanischer** 235
- japanischer und südeuropäischer, Unterschiede 757
- Fenchelöl, japanisches** 459
- Fermente** 577 u. f.
- Löslichkeit und Wirksamkeit in alkoholischen Flüssigkeiten 530
  - pflanzliche Oxydations- 584
- Ferrum carbonicum**, Darstellung u. Prüfung 408
- oxydat. sacch. solub. verum 408
  - pulveratum, Prüfung auf Arsen 349
- Fette, kalte Verseifung** 387
- — — bei Prüfung dera. 687
  - quantitative Bestimmung in thierischen Organen 714
  - Schmelzpunctbestimmung 697
  - Spec. Gewicht bei 100° 697
  - s. auch Oele u. Speisefette
  - u. Oele, Bestimmung der festen Fette in künstlichen Gemischen vegetabilischer u. animalischer 696
  - — — Bestimmung der Ranzidität 696, Ursachen u. Wesen der Ranzidität 695
  - — — kritische Temperatur 699
  - — — Molekulargewicht der Fettsäuren 695
  - — — neue Reaction 701
- Fettsäuren, Bestimmung in thierischen Organen** 714
- kritische Temperatur 701
  - Oxydationsproducte 370
  - der Formel  $C_nH_{2n}O_2$ , Ester, Aldehyde u. Ketone 367—381
- Fibraurea tinctoria**, Heilpflanze von Formosa 22
- Fichtenarten Nordamerikas s. Abies, Pinus und Picea**
- Fichtenharz, Bestandtheile** 6
- Fichtennadelöle, Eigenschaften** 465
- Ficus Ribes**, Gerbsäuregehalt der Blätter 24
- Filices** 99
- Filixöl, Wirkung** 460
- Filixrhizome, Unterscheidung** 99
- Filixsäure, Bestimmung in Extract.**
- Filicis** 588 u. f.
  - Eigenschaften 102
  - toxikologischer Nachweis 855
- Filter, neue** 311
- offene 311
- Filterreinsatz** 324
- Filterrigestelle** 311
- Filterirvorrichtungen** 323
- Filterir- u. Trockenapparat für luftempfindliche Substanzen** 311
- Finnen, Nachweis** 714
- Flaschen, Austrocknen** 302
- Flaschenkork- u. -Verkapselmaschine** 324
- Flaschenspülmaschine** 324
- Flaschenverschluss, neuer** 317
- Fleisch, Borsäurebestimmung** 718
- Conserven 720
  - Conservierungsmittel u. Beurtheilung des Zusatzes 719
  - Nachweis von Finnen 714
  - Nachweis von Pferdefleisch 715
  - Vergiftungsfälle 721
  - Verkauf von finnigem 714
  - zweierlei Arten Fett enthaltend 714
- Fleischextract, Gelatinebestimmung** 653
- Zusammensetzung und Untersuchungsgang 720
- Fleischsorten, mineralische Bestandtheile des Muskelfleisches** 713
- Fleischwaaren, Untersuchung u. Beurtheilung nach dem Codex alimentarius der Schweiz** 719
- Fluor, Bestimmung im Wein** 781
- Nachweis im Bier 770
  - Nachweis in Mineralwassern 820
- Fliegenpilz s. Amanita**
- Flüsse, Selbstreinigung** 806. 807
- Flüssigkeiten, Apparat zum Abmessen übelriechender oder flüchtiger** 320

- Flüssigkeiten, Bestimmung des speci-  
 fischen Gewichts 301. 313. 314  
 Fluidextracte, Darstellung, Prüfung  
 u. s. w. 572 u. f. 577  
 — Reinigung des abdestillirten Alko-  
 hols 577  
 — unreine (Glykosegehalt) 577  
 Formaldehyd, Bestimmung in Milch  
 u. s. w. 673  
 — Condensationsproducte mit Gerb-  
 stoffen 430, mit Gerbsäuren 431  
 — Conservierungsmittel 722  
 — Darstellung für Desinfections-  
 zwecke 376  
 — Desinfectionsverfahren 377. 378. 379  
 — Litteratur 373  
 — Nachweis 375  
 — neue Lampe 375  
 — neue Verbindungen 375  
 — reducirende Kraft u. quantitative  
 Bestimmung 374  
 — Reductionsmittel für chloresäure  
 Salze 375  
 — Verbindung mit Aloin 509  
 — Verbindungen mit mehrwerthigen  
 Alkoholen 373  
 — s. auch Phenolalkohole  
 Formalin, Anwendung in der Nah-  
 rungsmittelanalyse 653  
 — conservirende Eigenschaften 379  
 Formalingelatine, Darstellung, Eigen-  
 schaften 517 u. f.  
 Formiate, Darstellung 367  
 Formopyrin 437  
 Formosa, Heil- u. Nutzpflanzen 20. 22  
 Fourcroya-Arten, Anbau u. Gewinnung  
 der Fasern 36  
 Fowler'sche Lösung, Gehaltsbestim-  
 mung 307  
 Frangula, Extractgehalt 572. 581  
 Frauenmilch, Analyse 668. 672, po-  
 larimetrische Bestimmung der  
 Lactose 669, künstliche 669. 677  
 Fraxinus Ornus s. Manna  
 — -Arten, Bestandtheile 25  
 Frejaröl, Eigenschaften 460  
 Fruchtbombons, Säuregrad 739  
 Fruchtgelees, Gelatinebestimmung 738  
 — Nachweis der Gelatine 653  
 Fruchtmarmeladen s. Marmeladen  
 Fruchtnährcremes 738  
 Fruchtsäfte, Analyse 737  
 — Bestimmung der Zuckerarten 736  
 — Extractbestimmung 777  
 — Unterscheidung gefärbter von na-  
 türlichen 796  
 Fruchtsaft, Kunstproduct 736  
 Fructus Belae, Fluidextract 48  
 Fungi 102  
 Fuselöl, Bestimmung im Feinsprit 791  
 Futtergräser, Analysen tropischer 111  
 Futtermittel, Einfluss auf die Be-  
 schaffenheit der Milch 655  
 Gänsefett, Analysen 706  
 Gärtner'sche Fettmilch, Analysen 670  
 Galactit 515  
 Galactochloral 400  
 Galbanum, Bestandtheile 6  
 — Prüfung 237  
 Gallanol, Reactionen, toxikologischer  
 Nachweis 842  
 Gallenfarbstoffe, Nachweis im Harn 643  
 Gallensteine, Vorkommen von Stearin-  
 säure 631  
 Galenische Präparate 559 u. f.  
 — — concentrirte Form 559  
 — — Conservirung durch Formal-  
 dehyd 560  
 — — Werthbestimmung 559  
 Gambir-Catechu, neue Reaction und  
 neuer Bestandtheil 145  
 Ganja 67  
 Garcinia Morella s. Gutti  
 — purpurea, Eigenschaften des Fettes  
 der Samen 71  
 Gasentwicklungsapparate, neue 315.  
 316  
 Gaultheria procumbens, Theeepflanze 18  
 — — Unterscheidung von den Bären-  
 traubenblättern 93  
 Gaultherase 12  
 Gaultherin, Eigenschaften 11  
 — Vorkommen 515  
 Geflügel, abnormer Geruch u. Ge-  
 schmack von frischem 713  
 Geissospermum Vellozii, Beschreibung,  
 Bestandtheile 40  
 Gelanthum (Hautfirnisse) 615  
 Gelatine, Bestimmung in Wurst,  
 Fruchtgelees u. s. w. 653. 738  
 — Verflüssigung 521  
 Gelatinekapselfn Füllung 566  
 Gelee, gefärbtes 737  
 Gelsemium, Extractgehalt 579  
 — sempervirens, Localisation der  
 activen Principien 133  
 Gemüse, Entwurf Codex alimentarius  
 Austriacus 654  
 Gemüseconserven in Weissblechdosen,  
 Schwarzwerden 724, Kupfergehalt  
 725  
 Genipa americana, Inhaltsstoffe 199  
 Genipapin 199  
 Genista tridentata, ätherisches Oel 440  
 — -Arten, Cytisingehalt 168  
 Geosot 416  
 Geraniaceae 109

- Geraniol, Eigenschaften 470  
 — aus Citronellöl 469  
 Geranium maculatum, Inhaltstoffe 109  
 Geraniumöl, australisches 440  
 Geraniumsäure, Synthese 471  
 Geranylacetat 460  
 Gerber'sche MilCHFettbestimmung 667  
 Gerbsäuren, Condensationsproducte mit Formaldehyd 431  
 Gerbstoff, Bestimmung in der Eichenrinde 89  
 Gerbstoffe, Condensationsproducte mit Formaldehyd 430  
 — Classification 431  
 — Phlobaphenbildung 431  
 Gerstenwein, Fabrikation 788  
 Getreide, Ausbeute beim Mahlen 726  
 — Entwurf für den Codex alimentarius austriacus 726  
 Getreidearten, Pilzkrankheiten afrikanischer 109  
 Getreidekleber, unmittelbare Bestandtheile 726  
 Gewichtsariometer 326  
 Gewürze, Aschengehalt einer Anzahl 756  
 — Entwurf für den Codex alimentarius austriacus 756  
 — Fortschritte auf dem Gebiet der Untersuchung 756  
 — neuere Fälschungen 756  
 Gift- u. Sicherheitsheber 319  
 Giftvertheilungsapparat 325  
 Gipsbinden, Darstellung 628  
 Glasblasen u. -biegen, Ersatz 317  
 Glashähne, luftdichte 310  
 — zur Verbindung von Gummischläuchen 315  
 Gleditschia-Arten, chinesische Seifenbäume 16  
 Gleichenberg, Analyse der Constantinquelle 821  
 Globularia Alypum, Erkennung in Sennesblättern 63  
 Globulin, Trennung von Casein in der Milch 662  
 Glodichium molle, Bestandtheile 25  
 Glutin, Salzsäurebindungsvermögen 521  
 Glutiform 521  
 Glutol 518  
 Glycerin, Bestimmung u. Gehalt im Wein 780  
 — Prüfung 364  
 Glycerinphosphorsäure, Darstellung, Eigenschaften 365  
 Glycerinphosphorsäure Verbindungen 365  
 Glykogenreaction auf Pferdefleisch 715  
 Glykol, Darstellung 362  
 Glykose u. auch Harn  
 Glykoseide und Bitterstoffe 509 u. f.  
 — Reactionen, toxikologischer Nachweis 844  
 Glycyrrhiza s. Süßholz  
 Goabutter, Eigenschaften 71  
 Goldschwefel, Darstellung u. Prüfung 340  
 Gorgonin 245  
 Gossypium, Extractgehalt d. Rinde 572  
 Graham-Brod, Bedeutung 731  
 Gramineae 109  
 Graz, Wasserwerk 805  
 Grevillea robusta, Gehalt des Holzes an Aluminiumsuccinat 185  
 Grindelia robusta, Extractgehalt 572  
 Gruyère-Käse, Fabrikation 685  
 Guajak, Bestandtheile 6  
 Guajakblau, Eigenschaften 242  
 Guajakharz, Zusammensetzung 241, Synthese der Säuren 241  
 Gummiharze, Untersuchung u. Bestandtheile 5  
 Guajakol, Reactionen 415  
 — Unterscheidung von Kreosot 415, 416  
 — Wirkung auf Gummi arabicum u. andere Kohlehydrate 416  
 Guajakolkapseln, Prüfung 567  
 Guajakolpastillen 595  
 Guajakolvalerianat 416  
 Gummi arabicum, Verhalten zu Guajakol 416  
 Gunnera chilensis, Beschreibung und Bestandtheile der Wurzel 113  
 Gurjunbalsam, Nachweis in ätherischen Oelen 439  
 Guttapercha, Bestandtheile 6  
 — -Verbände, verbesserte 628  
 Gutti, Prüfung und Bestandtheile 70  
 Gymnocladus chinensis, chinesischer Seifenbaum 16  
 Hämalbumin, Eigenschaften u. Prüfung 523  
 Hämoglobin, flüssiges 524  
 Hämoglobinometer, Gower's 631  
 Hämolverbindungen 526  
 Hagenia abyssinica, Vorkommen in Usambara 193  
 Haloragaceae 113  
 Hamamelisblätter, Extractgehalt 572  
 Hamamelidaceae 113  
 Hamburg, Bericht des Staatslaboratoriums 645  
 — Cholera u. deren Entstehung 516  
 — Typhusepidemie 513  
 Handlampe, elektrische 325  
 HanföL, Oxydationsgrad 699



- Harn, Acetonbestimmung 642  
 — Bleinachweis 644  
 — Conservirung der Sedimente 634  
 — Einfluss gewisser Medicamente 682  
 — Eiweissnachweis u. -bestimmung 637 u. f.  
 — Giftstoffe 643  
 — Lysidinnachweis 643  
 — organische Substanz in den krystallinischen Sedimenten 633  
 — reducirende Wirkung nach Spargelgenuss 642  
 — Traubenzuckerbestimmung nach verschiedenen Methoden 639 u. f.  
 — Zeit und Bedingungen für die Entnahme zu Untersuchungen 641  
 Harnfarbstoffe 643  
 Harnsäure, Bestimmung im Harn 636. 641  
 — Lösungsbedingungen im Harn 637  
 Harnstoff, arzneiliche Anwendung 397  
 — Bestimmung im Harn 635, im Blut 636  
 — Derivate 395 u. f.  
 — (Urea pura), Darstellung u. Prüfung 395. 397  
 Harze, neuere Chemie u. ihre Anwendung auf Untersuchungsmethoden 7  
 — Untersuchungsergebnisse 5 u. Bestandtheile  
 — Vanillinnachweis 8  
 Haschisch, Möglichkeit der Verwechslung mit *Ladenum* 68  
 Haselnussöl, Eigenschaften 389  
 Hautfirniss, wasserlöslicher (*Gelanthum*) 615  
 Heber 319  
 Hebrasalbe 616. 617  
 Hedeoma *Drummondii*, amerikanisches Getränk 18  
 Hefen, Gähr- u. Concurrenzversuche 769  
 Heisswassertrichter 324  
*Helianthus annuus*, Wirkung 76  
*Helicterus Isora*, Beschreibung und Anwendung 228  
 Helium, Vorkommen, Eigenschaften 327  
 Helleborein, Reactionen, toxikologischer Nachweis 846  
*Helleborus*, Lokalisation der activen Principien 134  
*Hemprichia Myrrha* Schweinf., Stammpflanze der Myrrhe 55  
*Hernandia guyanensis*, Beschreibung u. Anwendung 119  
*Hernandiaceae* 119  
*Herniaria-Saponin* 517  
 Hesperidin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 848  
 Hexamethylenetetramin, Verbindung mit Chloral 380  
*Hibiscus trionum*, Schleimzellen 217  
 Himbeersaft, gefälschter 736  
 — Nachweis von Fuchsin D. A. III. 796  
 — Verwendung von künstlichem zu Limonaden 796  
*Himeranthus magellanicus*, Untersuchung der Samenschale 218  
 Historisch-literarische Ausstellung der Dreedener Hauptversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins 294  
 Holländische pharmakognostische Sammlungen 9  
 Holzessig, Essigsäurebestimmung 368  
 Holzöl, chinesisches 388  
 — (*Aleurites cordata*), Untersuchung 96. 97  
 Homöopathische Präparate, chemische Prüfung 295  
 — Stöpselketten 300  
 Homolinalool 472  
 Honig, Analysen verschiedener Sorten 735  
 — Bestimmung der Zuckerarten 735  
 — Gesundheitsschädlichkeit verschiedener Sorten 735  
 — Prüfungsgang 733  
 — rechtsdrehendes dextrinartiges Kohlenhydrat 734  
 — Verbalten gegen Alkohol 735  
 Hotai-Gummi, Eigenschaften u. Abstammung 57  
 Hübl'sche Jodlösung, Modification nach Waller 701  
 Hundefenchelöl, Eigenschaften 459  
*Hyaenanche globosa*, Bestandtheile 58  
*Hydnocarpus*-Art (*Kowtiseeta*), Beschreibung u. Bestandtheile der Samen 52  
*Hydrargyrum* s. Quecksilber  
 Hydrastin, Bestimmung in Extract. Hydrastis 587. 588  
*Hydrastis canadensis*, Extractgehalt 572  
 — — verfälschte Wurzel 190  
 — — s. auch Extract  
 Hydrochinin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 853  
 Hydrochinon, Vorkommen in *Protea mellifera* 186  
 Hydrocinchonin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 853  
*Hyoscyamus muticus*, giftige Samen 222

- Hyoscyamus niger**, Extractausbeute 581  
 — — Oel der Samen 389  
**Hyoscyamin**, Eigenschaften 505  
 — -valerianat 479  
**Hyoscin**, Beiträge zur Kenntniss 505  
 — neue Reaction 838  
**Hypate**(Griechenland), schwefelhaltige Heilquellen 821  
**Hyphaene thebaica**, Ingwerbrotpalme 158  
**Hypochlorita**, volumetrische Bestimmung 884  
**Hypochebrachamin**, Reactionen 852  
  
**Ichthyol**, Maximaldose 297  
**Ichthyol**suppositorien 606  
**Igasursäure**, Darstellung und Eigenschaften 135  
**Ignatiusbohnen** s. *Strychnos*  
**Illex**-Arten (Matépflanzen), Unterscheidung 42 (s. auch *Maté*)  
**Illex vomitoria**, amerikanisches Getränk 18  
**Illicium** s. *Sternanis*  
**Ilovit** 772  
**Imperatoria Ostruthium**, Bestandtheile 235  
**Impfschutz** (Schutzverband) 628  
**Indicatoren** im Licht der Jonentheorie 302  
**Indigoblätteröl**, Bestandtheile 460  
**Indigofera**-Arten, Cultur in Mexiko 172  
 — *galeoides*, Bestandtheile der Blätter 24  
**Indischer Hanf** s. *Cannabis*  
**Infusa**, concentrirte unzulässig 569  
**Ingwer**, verfälschter 757. 758  
**Inosit**, Gehalt in der Schilddrüse 547  
**Insektenpulverpflanzen** 74  
**Insektenpulver-Spritzbeutel** 320  
**Insektenstift** 820  
**Invertzucker**, Bestimmung 743  
**Ipecacuanha**, brasilianische u. columbische, Alkaloidgehalt 201  
 — emetinfreie 202  
**Ipecacuanhapulver**, mikroskopische Prüfung 13  
**Ipecacuanhatinctur**, Grenzzahlen 576  
**Ipomoea Purga** s. *Jalape*  
**Iridaceae** 119  
**Iridium**, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
**Iraninsäure**, Eigenschaften 887  
**Isobuttersäure**, Erstarrungspunct 301  
**Isogeraniumreihe**, Verbindungen 471  
**Isomarcotin**, Eigenschaften 503  
**Itrol** 382  
  
**Jaborandiblätter**, Beschreibung und Bestandtheile 204 u. f. Alkaloidgehalt 210  
 — Extractgehalt 579  
 — falsche 211  
**Jaborin**, Jaboridin, Jaborinsäure, Jabonin 208. 209  
**Jalape**, Ernte, Cultur u. Harzgehalt 80  
 — Extractgehalt 579  
**Jalapenpulver**, mikroskopisches Aussehen 18  
**Jalapentinctur**, Vergiftungsfall 841  
**Japanische Nahrungsmittel** 25  
**Japanwachs**, Nachweis im Rindstalg 710  
 — spec. Gew. bei 100° 697  
**Jasminöl**, synthetisches 460  
**Jaaminum globriusculum**, Gerbsäuregehalt der Blätter 24  
**Jateorrhiza Columba** s. *Colombowurzel*  
**Jod**, Aufarbeitung von J.-rückständen 831  
 — Bestimmung in Pillen 600  
 — Nachweis im Jodeisenleberthran 594  
 — Bestimmung im Leberthran 390  
 — Identitätsnachweis 332  
 — Löslichkeit in Fetten 388  
 — normales Vorkommen im Thierkörper 547  
 — Reaction 332  
 — Vorkommen im Wasser 801  
**Jodamylumgaze** 624  
**Jodeisen**, Bestimmung in Pillen 600  
**Jodeisensirup**, Darstellung 603  
**Jodgorgosäure** 245  
**Jodhämol** 526  
**Jodlösung** nach Hübl, Modification nach Waller 701  
**Jodsaure Salze** 384  
**Jodsirupe**, französische 603  
**Jodstärke**, Constitution 404  
**Jodtinctur** s. *Tinctura*  
**Jodvasogen**, Ersatz für internen Gebrauch der Jodsalze 361  
**Jodwatte**, Darstellung s. Prüfung 624  
**Jodoform**, Einwirkung auf  $\beta$ -Naphthol 483  
 — Haltbarkeit subcutaner Injektionen 359  
 — Sterilisirung 359  
 — Wirkung 359  
**Jodoformmull** 622  
**Jodoformöl**, sterilisirtes 594  
**Jodoformstäbchen**, Darstellung 566  
**Jodoformverbandstoffe**, Werthbestimmung 623  
 — Conservirung 625  
**Jodoformin**, Wirkung 361

- Jodoformingaze 625  
 Jodol, Maximaldase 297  
 — Verhalten zu Cocain 494  
 Jodosin 525  
 Jodothyryn 544  
 Johannisbeersaft, arsenhaltiger 789  
 Jubaea spectabilis, Honigpalme 158  
 Juglans cinerea, amerikanisches Getränk 18  
 Juniperus s. Wachholder  
 — procera am Kilimandscharo 17  
 — -Arten, Cedernhölzer 87
- Kadzura japonica, Bestandtheile des Schleims 14  
 Käse, bakteriologische Forschung auf dem Gebiete des Käse-Reifungsprocesses 684  
 — Beseitigung von Fehlern bei der Bereitung durch Impfung 688  
 — Edelweiss - Camembert, Analyse 683  
 — Einfluss der Säure auf das Gefüge dess. 684  
 — Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus 681  
 — Erforschung des Gährungsverlaufes 684  
 — Fabrikation verschiedener Sorten 683 u. f.  
 — Feststellung der Begriffe: magere, halbfette u. s. w. 681  
 — gaserzeugende Bakterien 684  
 — Gesetz betr. den Verkehr 693  
 — italienische, Analysen 683  
 — Reifungsprocess 683  
 — Untersuchungsang 681  
 — Vereinbarungen schweizerischer Chemiker 685  
 — Vergiftungsfälle 684  
 Käseflora 683  
 Käselab, Gerinnung der Milch durch dasselbe 683  
 Kaffee, Bestimmung des Caramelüberzuges und des Wassergehaltes in geröstetem 750  
 — Beurtheilung von gebranntem 747  
 — desodorirende Kraft des gerösteten 200  
 — Färbung des Rohkaffees 748  
 — künstliche Fermentation u. Wassergehalt des Rohkaffees 749  
 — neues Brennverfahren 748  
 — von Sierra Leone 201  
 Kaffee Frucht, Verwendung zur Spiritusbereitung 200  
 — zur Alkoholgewinnung nicht geeignet 747
- Kaffeemaschinen, zu Extractbestimmungen nicht verwendbar 752  
 Kaffeesurrogate, Analysen verschiedener 751. 752  
 Kaffee und Kaffeesurrogate, Regelung des Verkehrs (bayrische Chemiker) 748  
 Kalium, Bestimmung 344  
 — Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 291  
 Kaliumbromid, Schmelzpunkt 302  
 Kaliumcarbonat, Schmelzpunkt 302  
 Kaliumchlorat, Darstellung durch Elektrolyse 346  
 Kaliumdichromat, Milchconservierungsmittel 661  
 — zur Einstellung der volumetrischen Lösungen 307  
 Kaliumferricyanid, Vorkommen in Chemikalien 295  
 Kaliumjodat-Stärkepapier zum Nachweis von schwefliger Säure 336  
 Kaliumjodid, Prüfung 344  
 — Schmelzpunkt 302  
 Kaliumjodidlösungen, Rothwerden 345  
 Kaliumjodid-Pillen 601  
 Kaliumnitrat, Schmelzpunkt 302  
 Kaliumpermanganatlösung, Titer 305  
 798  
 Kaliumquecksilberhyposulfit, Darstellung und Wirkung 353  
 Kaliumsoziodol, Prüfung 412  
 Kaliumsulfat, Schmelzpunkt 302  
 Kalk, Bestimmung im Wasser 797  
 Kameelmilch, Zusammensetzung 680  
 Kampher, Constitution 449  
 — Darstellung in Pulverform 449  
 — Darstellung von künstlichem 448  
 — Einfluss auf den Harn 632  
 — Gewinnung aus den Blättern 125  
 — Gewinnung in Japan und China 124. 125  
 — Verbindungen mit Phenolen 449, mit Salol 449  
 Kampherbäume 124  
 Kampherblätteröl, Eigenschaften 447  
 Kampherpinakon 449  
 Kanalwässer s. Abwässer  
 Kapok 141  
 Kapseln, Prüfung 567  
 Kapsellüllvorrichtung 566  
 Kartoffelkraut, Einfluss der Fütterung auf die Milch 656  
 Kaschmir, Drogen 24  
 Kastanienblätterpulver, Erkennung in Senneblättern 63  
 Kautschukpflaster, Darstellung amerikanischer 569  
 Keimapparat für botanische Zwecke 325

- Kermes minerale, Prüfung 341  
 Kerzenstoffe s. Talg  
 Kieferarten Nordamerikas s. Abies, Pinus und Picea  
 Kiefernadelöl, Eigenschaften 465  
 Kieselguhrpapierfilter 311  
 Kiel, Bericht des chemisch-technischen Laboratoriums 645  
 — Verunreinigung des Hafens 806  
 Kilimandscharo, bemerkenswerthe Bäume 16  
 Kinderlöffel, Normirung des Inhalts 298  
 Kindermilch, Herstellung 669 u. f. 677  
 Kindernährmittel, Zusammensetzung u. Analysen 728  
 Kinkeliba, Stammpflanze u. Wirkung 72  
 Kino, Untersuchung verschiedener Sorten 174. 175  
 — von Myristica-Arten 149  
 Kirschwässer, Blausäuregehalt 795, Bestimmung 796  
 Kleber s. Getreidekleber  
 Knochen, Zusammensetzung bei Knochenerweichung 631  
 Knochenmarkfett, Beiträge zur Kenntniss 695  
 Kobalt, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
 Kochelsee, chemische Charakteristik 806  
 Kohlehydrate 400—406  
 Kohlenoxyd, Nachweis 856  
 Kohlensäure, Anwendung in der Weinkellerwirtschaft 778  
 — Bestimmung in Wasser 803—806  
 — Derivate 395 u. f.  
 — Einfluss auf Bakterien in Mineralwässern 819  
 Kohlensäureäther, Darstellung 417  
 Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen 354—362  
 Kohlpalme, Beschreibung u. Bestandtheile 161  
 Kokumbutter, Eigenschaften 71  
 Kola, Alkaloidbestimmung 184  
 Kolanüsse, Extraction 610  
 Kola u. Kolanin s. C.  
 Kopfkühler 325  
 Kopsia flavida, Beschreibung u. Bestandtheile 157  
 Koreanisches Papier, Darstellung, Eigenschaften 148  
 Korkstößel, Ammoniakgehalt 799  
 Koso, Vorkommen in Usambara 193  
 Kottbus, Wasserversorgung 805  
 Kowli seeds, Eigenschaften 98  
 Kraftbier Rost 772  
 Kraftbrod 731  
 Kreolin, Gehaltsbestimmung 410  
 Kreosot, Maximaldosis 297  
 — Unterscheidung von Guajakol 415. 416  
 Kreosotkapseln, Kreosotbestimmung 567  
 Kreosotpillen, Bereitung 599  
 — Kreosotbestimmung 601  
 Kreosotvalerianat 416  
 Kresol u. freie Fettsäuren enthaltendes Desinfectionsmittel 411  
 Kresol Raschig, bakteriologische Untersuchung 411  
 Kresolpräparate, Gehaltsbestimmung 410. 411  
 Kühlapparate, neue 312  
 Kümmelöl, Carvonbestimmung 460  
 — Eigenschaften in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze 487  
 Kümmel, verfälschter 758  
 Kürbiss, Carotingehalt 84  
 Kum-Bum, Stammpflanze 155  
 Kupfer, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
 — Gehalt u. Bestimmung in Nahrungsmitteln u. s. w. 649  
 — gewichtsanalytische u. volumetrische Bestimmung 649  
 — toxikologischer Nachweis 831  
 Kupferhämol 526  
 Kupfersalze, Uebergang in die Milch 658  
 Lab, Beiträge zur Lehre der Gewinnung 678  
 Labpräparate, Prüfung 683  
 Labiatae 120  
 Lackmus, Darstellung und Bestimmung des Azolitmingehalts 129. 180  
 — Untersuchung von käuflichem 304  
 Lakmusstift 304  
 Lackmustinctur und Lackmuspapier, Bereitung 302. 303  
 Lactophenin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 842  
 Lactose, Bestimmung in Frauenmilch 669  
 Ladanum, Möglichkeit der Verwechselung mit Haschisch 68  
 Laevuchloral 401  
 Lanestole 392  
 Lanolin, neue Verbindungen, Untersuchung u. s. w. 390 u. f.  
 Lanolinalkohol 392  
 Lantana Camara, ätherisches Oel 466

- Lappaconitin, Eigenschaften 423  
 Lasiosiphon anthylloides, Bestandtheile 233  
 Latschenkieferöle, Eigenschaften 465  
 Laurineae 124  
 Laurolen 463  
 Laurus Camphora s. Kampher  
 — Sassafras, Theepflanze 18  
 Lavandula, Anbau in den Vereinigten Staaten 120  
 Lavendelöl, australisches 440  
 Lavatera trimestris, Schleimzellen 217  
 Lavendelöl, Eigenschaften u. Prüfung 462  
 Lawsonia inermis, Beschreibung und Inhaltsstoffe 138  
 Leberthran, Gewinnung u. Handelsmittheilungen 243  
 — Jodbestimmung 390  
 — mit Jodeisen, Prüfung 594  
 Leberthranwein 621  
 Leichen, Conservirung 828  
 Leinmehl, Prüfung auf Rübsamen 84  
 Leinöl, Jod- u. Bromabsorption 704  
 — neue Reaction 701  
 — Oxydationsgrad 699  
 Leinsamenthee, Mittel gegen Diabetes 133  
 Leimsubstanzen, Eiweissstoffe und Fermente 517 u. f.  
 Leimsorten, Bestimmung des Nichtleimgehalts 827  
 Leopoldinia piassaba, Para-Bast 158  
 Lemongrasöl, brasilianisches 440  
 — terpenfreies 463  
 Lentanin, Eigenschaften 500  
 Leptochloa chinensis, Nährgras Ostafrikas 112  
 Leuchtgas, Nachweis der Vergiftung 856  
 — Verbrennungsproducte 354  
 Leuchtöle, Prüfung 823 u. f.  
 Leucodendron concinnum, Bestandtheile der Blätter 186  
 Leucodrin, Eigenschaften 186. 515  
 Leucotin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 851  
 Leucoglycodin Eigenschaften 186  
 Levantin, Kaffeesurrogat 751  
 Libocedrus-Arten, Cedernhölzer 88  
 Licarhodol, Eigenschaften 471  
 Lichenes 129  
 Lichtensteinia interrupta, Anwendung 236  
 Liebig'scher Kühler, Erfinder 312  
 Liköre, Bestimmung der Zuckerarten 736  
 — Extractbestimmung 777  
 Liliaceae 130  
 Lilium longiflorum u. L. candidum, Heilpflanzen von Formosa 23  
 Linaceae 133  
 Linaden u. Linadin, Darstellung u. Eigenschaften 548, Eisen- u. Jodbestimmung 550  
 Linalool, Eigenschaften 470  
 Linder Benzoin, Theepflanze 18  
 Linder hypoglauca, Heilpflanze der Ainos 19  
 Liquidambar, orientalis und styraciflua 113  
 Liquor Aluminium acetici, Darstellung und Prüfung 368. 369  
 — Cresoli saponatus, Gehaltsbestimmung 410  
 — — mit freier Fettsäure 593  
 — Ferri albuminati, Darstellung u. Prüfung 523  
 — — mangani sacch., Darstellung 593  
 — Jodosini 525  
 — Kalii arsenicosi, Darstellung 345. 346  
 — — — Gehaltsbestimmung 307  
 — Plumbi subacetici, Darstellung 369. 370  
 Liqueores 593  
 Lissabon, Wasserversorgung 805  
 Lithiumbitartrat, Anwendung 386  
 Lithiumjodat, Eigenschaften 335  
 Lithiumjodid, Prüfung 345  
 Lithofellinsäure 631  
 Löthrohr, Ersatz 317  
 Löthzinn, Analyse 823  
 Loganiaceae 133  
 — Lokalisation der activen Principien 133  
 London, Wasserversorgung 805  
 Lonicera Periclymenum, Heilpflanze von Formosa 22  
 Lopophora Williamsi Lewinii 59  
 — — var. Lewinii zur Getränkbereitung 17  
 Lopophorin 59  
 Lorbeer, Kalifornischer, Inhaltsstoffe u. Wirkung 123  
 Lüttich, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 Luft, Ozonnachweis 331  
 — Qualitätsbestimmung 328  
 Luftabschluss für flüssige Nährböden 325  
 Luftfilter 325  
 Lugano, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 — Wasserversorgung 805  
 Lupinen-Alkaloide, Beiträge zur Kenntniss 500

- Luteolin** 537  
**Lycium-Arten**, Untersuchung der Samenschalen 217  
**Lyidin**, Nachweis 394  
 — Nachweis im Harn 643  
**Lysin**, Lysursäure, Eigenschaften 528  
**Lysol**, Gehaltsbestimmung 410  
**Lythraceae** 188  
**Lythrum salicaria**, Sphärokrystalle 217  
**Lyxose**, Eigenschaften 400  
**Maais** und deren Verälschungen 759  
 — Zuckernachweis 765  
**Macleyn** u. **Macleyetin** 502  
**Macrotonia cephalotes** (syrische Alkanna), Beschreibung 52  
**Macrozamia**nüsse, Gehaltstoffe und giftige Wirkung 90  
**Magnesia usta**, Prüfung 349  
**Magnesium**, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
 — -Blitz-Repetirlampe **Sedinia** 317  
**Magnesiumcarbonat**, Verunreinigung mit Calcium-Carbonat 348  
**Magnesiumjodid**, Prüfung 345  
**Magnesiumpermanganat**, Eigenschaften 349  
**Magnesiumsulfat**, Conservierungsmittel 722  
**Magnesiumsulfid**, Eigenschaften 849  
**Magnolia Kobus**, Heilpflanze der Ainos 20  
**Magnoliaceae** 188  
**Mais**, Nahrungswerth 726  
**Majoran**, Bestandtheile 760  
**Malakin**, Reactionen, toxikologischer Nachweis 841  
**Maltonwein**, Darstellung, Zusammensetzung, Verkehr 787  
**Malvaceae** 140  
**Malvenviolett** 587  
**Malz**, Differenzen bei der Trockensubstanzbestimmung 768  
**Malzextract**, Prüfung und Werthbestimmung 589  
 — Wasmuth 772  
**Mamillaria centricirra**, Alkaloidgehalt 59  
**Mandarinenschalenöl**, brasilianisches 440  
**Mandelöl**, Reactionen 701  
**Mandelsäure**, Darstellung 427  
**Mandragora-Arten**, Untersuchung der Samenschale 218  
**Mangan**, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
**Manganoxyde**, jodometrische Sauerstoffbestimmung 306  
**Mangifera indica**, Beschreibung und Wirkung 86  
**Mangroven**, Verwendung als Gerbmateriale 185  
**Manihot utilisima**, Analyse der Wurzeln 99  
**Manna**, Brauchbarmachung geringerer Sorten 155  
**Mannit**, Vorkommen in **Genipa americana** 199  
**Margarine**, elektrisches Leitungsvermögen 691  
 — Emulgirbarkeit 688  
 — Gesetz betr. den Verkehr 698  
 — Nachweis in der Butter 686 u. f.  
 — Phenolphthaleinzusatz 692  
 — Vereinbarungen schweizerischer Chemiker 686  
**Margarinefarbe**, Untersuchung 694  
**Margarinekäse**, Untersuchung 684  
**Marmeladen**, Bereitung 788  
 — mikroskopische Untersuchung 787  
 — verfälschte 786  
**Marne** s. **Seine**  
**Marrubium candidissimum**, falscher Weichdorn 120  
**Marzipan**, Untersuchung 739  
**Maté**, Bestandtheile, minderwerthiger 755  
**Matépflanzen**, Beitrag zur Kenntniss 42 u. f. Coffeingehalt 44, Analysen. Beschaffenheit der Handelswaare 45  
**Mauritia vinifera**, Weinpalm 158  
**Maximaldosen** pro die D. A. III 297  
**Medicinalwein** s. **Wein**  
**Medizinische Chemie** 630 u. f.  
**Meerzwiebel**, Aufbewahrung 182, Alkoholgewinnung 183  
**Mehl**, Bestimmung des Backwerthes 726  
 — Fett von Weizen- und Roggenmehl 727  
 — mikroskopische Untersuchung 726  
 — Mutterkornnachweis 729  
 — Nachweis von Anilinblau 729  
 — Nährwerth 726  
 — quantitative Bestimmung der Rohfaser 727  
 — Untersuchung der Qualität 728  
 — Verwerthung von verdorbenem 782  
**Mehlconserven**, Nachweis von Eigeln 731  
**Mekkabalsam** 55  
**Mel rosatum**, Identitätsreaction 608  
**Melanthin** 517  
**Melasse**, Nachweis im Honig 784  
**Melassentorf**, Einfluss der Fütterung auf die Milch 656  
**Meliaceae** 141

- Melilotol, Eigenschaften 426  
 Melissenart, Heilpflanze von Formosa 23  
 Melissinsäure, Eigenschaften 381  
 Menispermaceae 148  
 Mentha arvensis, Heilpflanze von Formosa 23  
 Mentha piperita s. Pfefferminze  
 Menthan 1. 2. 8 triol 475  
 Menthon, Ueberführung in Thymol 468  
 Mesitylen, Erstarrungspunct 301  
 Mescal Buttons, Stammpflanze, Beschreibung u. Wirkung 59. 60  
 Mesua salicina, M. ferrea, Stammpflanzen des Nagkassaröls 71  
 Messkolben, praktische Neuierung 309  
 Metalle, Bestimmung in Flüssigkeiten 648  
 — Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 295  
 Methanderivate 354  
 Methylenblau-Pillen 601  
 Methylguanidin, Eigenschaften 397  
 Methylheptenon, Synthese 471  
 Methylsalicylsäureester, Entstehung in den Gewächsen 11  
 Metroxylon Sagu 158  
 Michelia Champaca, brasilianische Heilpflanze 138  
 Mirocarpus fastigiatus, ätherisches Oel 440  
 Mikrofilter 812  
 Milch, Aciditätsbestimmung 664  
 — Auslüftung 677  
 — Ausscheidung von Kupfer mit derselben 658  
 — Bakteriologie der Petersburger Milch 678  
 — Bestimmung des spec. Gew. in geronnener M. 664  
 — Bestimmung des spec. Gewichts in mit Kaliumdichromat conservirter 661  
 — Bestimmung betr. Verkehr 658. 659  
 — Beziehungen des spez. Gew. zu den festen Bestandtheilen 662  
 — Borsäurebestimmung 673  
 — Caseinbestimmung 662  
 — condensirte, Wiederherstellung der Consistenz 677, Analysen 679  
 — Conservirung für analytische Zwecke 660. 661  
 — Conservirung u. Conservierungsmittel 672  
 — Durchschnittsprobe für Fettbestimmungen 666  
 — Einfluss der Arbeit sowie der verschiedenen Futtermittel auf die Beschaffenheit, Farbe und Menge ders. 654 u. folg.  
 Milch, Einfluss der Beschaffenheit auf den Grad der Entrahmung 658  
 — Eisenbestimmung 781  
 — Fettbestimmung nach verschiedenen Methoden u. Werth derselben 665 u. f.  
 — Fettgehalt und sonstige Zusammensetzung in verschiedenen Gegenden 658. 659  
 — Fettkügelchen 654  
 — Fettzusatz u. Nachweis mittels Formalin 653  
 — Filtrirapparate 677  
 — Formaldehydbestimmung 673 u. f.  
 — Frauen- s. Frauenmilch  
 — Gefrierpunctbestimmung 662  
 — Kühler u. Ausschankgefäss 676  
 — Labgewinnung 678  
 — Molkereiwesen in der Rheinprovinz 659  
 — Natriumbicarbonatnachweis 665  
 — natürlicher Säuregehalt 657  
 — Pasteurisirung. Apparate dafür 676  
 — peptonisirende Bakterien 677. 678  
 — Producte der bakteriischen Zersetzung derselben 678  
 — Säuregehalt in Beziehung zur Käsefabrikation 688  
 — Sauerwerden und Coagulirung 678  
 — Seiltrichter 676  
 — Soda-Nachweis 666  
 — spontane Veränderungen u. solche beim Kochen 657  
 — Stand der bakteriologischen Forschung 678  
 — Sterilisirung und Sterilisationsapparate 671. 675 u. f.  
 — Trockensubstanz-Bestimmung 668  
 — Uebergang von Bleipräparaten in dieselbe 658  
 — Unterscheidung gekochter u. ungekochter 661  
 — Untersuchungen über die spontane Gerinnung 678  
 — Ursache der Gerinnung bei Gewittern 657  
 — Verbreitung von Krankheiten durch dieselbe 679  
 — Verhältniss zwischen den festen Bestandtheilen und dem Käseertrag 684  
 — Verhalten des Para-Caseins zum Labferment 680  
 — Verhinderung des Gerinnens 676  
 — s. auch Casein  
 — Zusammensetzung 657. 680

- Milch**, Zusammensetzung der Milch in-  
discher Rinder 660  
**Milchconserven** 673  
**Milchpulver**, Ersatz für Frauenmilch  
670. 673  
**Milchsäure**, Darstellung und Eigen-  
schaften der Gährungsm. 382  
— Erstarrungspunct 301  
**Milchserum**, Darstellung u. spec. Ge-  
wicht 663  
**Milchwirtschaft** in verschiedenen  
Ländern 659. 660  
**Milchzucker**, Bestimmung in der  
Milch 663. 664  
— Darstellung 402  
— Einfluss auf die bakterielle Eiweiss-  
zersetzung 678  
**Millingtonia hortensis**, Bestandtheile  
25  
**Milzbrandbacillen**, Lebensdauer in  
Aquarien 817  
**Mimosaceae** 145  
**Mimusops s. Balata**  
**Mineralöle**, Nachweis vegetabilischer  
Öle 355  
— Reinigung 355  
**Mineralwässer**, Analysen verschie-  
dener 821  
— Argongehalt 820, Arsenbestim-  
mung 819, Borsäurebestimmung  
820, Fluorbestimmung 781 820  
**Mineralwasser**, Angabe der Analysen  
in Form von Ionen 819  
— Bakteriengehalt in Thermalquellen  
820  
— Chlortitrirung bei Gegenwart von  
NaCO<sub>3</sub> und KaCO<sub>3</sub> 333  
— Ermittlung des Gehalts an fester  
Substanz in Bittersalz- u. Glauber-  
salzquellen 819  
— flüssige Kohlensäure in der In-  
dustrie 819  
— Fluorbestimmung 781  
— Kohlensäurebestimmung 803  
**Mischapparat** zur Darstellung che-  
mischer Präparate 316  
**Miso**, japanischer Bohnenkäse 685  
**Mispel**, Zusammensetzung 185  
**Mocaya-Oel** 159  
**Mohnöl**, Reactionen 701  
**Mollinedia**-Arten, brasilianische Heil-  
u. Nutzpflanzen 148  
**Molybdänreagens**, haltbares 338  
**Momordica cochinchinensis**, Heil-  
pflanze von Formosa 23  
**Monarda punctata**, ätherisches Oel  
463  
**Monimiaceae** 148  
**Monochloralglykosen** 401  
**Monomethylanilin**, Erstarrungspunct  
301  
**Mononitrognajakol** 416  
**Monotropa Hypopitys**, Bestandtheile 11  
**Mooskissen**, ärztliche 628  
**Moraceae** 148  
**Morphin**, Bestimmung im Opium 166  
— neue Reaction 887  
— Reactionen, toxikologischer Nach-  
weis 855  
— Schwefelsäurereaction 489  
— toxikologischer Nachweis 840,  
Vertheilung im Thierkörper 840  
**Morphinstearat** 478  
**Morhenia brachystephana**, Beiträge  
zur Pharmakognosie 48  
**Morus indica**, Droge von Formosa 22  
**Moschus**, Darstellung von künst-  
lichem 407  
**Moschusbeutel**, verfälschte 243  
**Mosel**, Analysen des Wassers bei  
Metz 806  
**Moskau**, Bericht d. Sanitäts-Station 646  
**München**, Bericht der Untersuchungs-  
anstalt von Buchner 645  
**M. Gladbach**, Bericht des Unter-  
suchungsamts 645  
**Muskatnussöl**, spec. Gew. bei 100° 697  
**Mutterkorn** von Grashalmen 105  
— Cornutingehalt und Beeinflussung  
desselben 105  
— Darstellung der wirksamen Sub-  
stanz 105. 499  
— Extractgehalt 572. 578. 581  
— Nachweis im Mehl 729  
— norwegisches u. belgisches, Unter-  
suchung 104  
— verfälschtes 14  
— Werthbestimmung 103  
**Mutterkornöl**, Eigenschaften 389  
**Muttermilch** s. Milch und Frauen-  
milch  
**Myrica Nagi**, Farbstoff 149  
**Myricaceae** 149  
**Myristica**-Arten Ostasiens, neues Kino  
149  
**Myristicaceen** und ihre Arillen, ana-  
tomische Studie 760  
**Myristicaceae** 149  
**Myronin**, Salbengrundlage 618  
**Myroxylonfrüchte**, Bestandtheile 6  
**Myrrha**, Stammpflanze 55  
**Myrtaceae** 150  
**Myrtaceen**, oblioto-schizogenen Sekret-  
behälter 150  
**Myrthenöl**, australisches 440  
**Nähr cacao** Hensel, Analyse 747  
**Nag-Kassaröl**, Eigenschaften 71



- Nahrungsmittel, Conserven u. Conservierungsmittel 721 u. f.  
 — japanische 25  
 Nahrungsmittelgesetz, österreichisches und rumänisches 647  
 Nahrungs- u. Genussmittel, einheitliche Untersuchungsmethoden 647  
 $\beta$ -Naphthol, Maximaldosis 287  
 — Verhalten zu Jodoform 438  
 Naphthoresorcin, Darstellung 484  
 Narcein, Maximaldosis 297  
 Narcotin, isomere Base 508  
 — neue Reaction 837  
 Natrium-Citro-Phosphat-Lösung 884  
 Natriumbicarbonat, Nachweis in der Milch 665  
 — Verwechslung mit Baryumsalz 346  
 Natriumborosalicylat, Darstellung 428  
 Natriumbromid, Schmelzpunct 302  
 Natriumcarbonat, Nachweis in der Milch 666  
 — Schmelzpunct 302  
 Natriumjodid, Prüfung 345  
 — Schmelzpunct 302  
 — -Pillen 602  
 Natriumsalicylat, Krystallwassergehalt 422  
 Natriumsozjodol, Prüfung 418  
 Natriumsulfat, Schmelzpunct 302  
 Natriumthiosulfatlösung, Titerstellung 332  
 Natto, japanischer Bohnenkäse 685  
 Nectandra Rodiei, Alkaloid (Bebeerin) 485  
 Neea theifera, Inhaltsstoffe 154  
 Nelken und Nelkenstiele, Destillationsproducte 464  
 Nelkenöl, Oxydationsgrad 699  
 Nelkenpfeffer s. Piment  
 Nelkenstiele, Unterscheidung von Pimentstielen 760  
 Nepalin 516  
 Nephelium lappaceum, Bestandtheile der Samen 214  
 — Longana, chinesischer Seifenbaum 16  
 Nepalin 516  
 Neufchatel, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 Neurodin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 843  
 Nicandra physaloides, Alkaloidgehalt 219  
 — -Arten, Untersuchung der Samenschale 218  
 Nickel, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 296  
 Nicotiana Tabacum, Cultur in Süditalien  
 Nicotiana - Arten, Untersuchung der Samenschale 218  
 Nicotin, neue Reaction 837  
 Nicotinin, Eigenschaften 15  
 Nitrate, Nachweis 801  
 Nitrite, Nachweis 799  
 Nitroglycerin, Siedepunct 365  
 Nordamerikanische, zur Bereitung von Getränken dienende Gewächse 17  
 Normalsiederohr 814  
 Normalsilberlösung, Einstellung 308  
 Nucleinsäure, Spaltungsproducte 528  
 Nürnberg, Berichte der Untersuchungsanstalten 646  
 Nussöl, Identitätsreactionen 702  
 Nux vomica s. Strychnos  
 Nyctagineae 164  
 Nyctanthus arbor tristis, Bestandtheile 25  
 Obstartiger Geruch verschiedener Aethyl- u. Amylverbindungen 371  
 Obstweine, unvergohrene alkoholfreie 789  
 Oele, Bestimmung des Oxydationsgrades 699  
 — Beurtheilung antiseptischer 612  
 — Bromirungswärme 696  
 — Conservirung 711  
 — Emulgirprobe 698  
 — kalte Verseifung 887  
 — kalte Verseifung bei Prüfung ders. 687  
 — Nachweis vegetabilischer in Mineralölen 855  
 — Prüfung der fetten u. pyrogenen mittels Solubilitätstiter 702  
 — s. auch Fette  
 Oelsäuren, Untersuchung 887, Jodzahl der Schwefeladditionsproducte 887  
 — Untersuchung 701  
 Oenothera Jacquinii, Bestandtheile des Schleims 14  
 Oesterreichische Untersuchungs-Anstalten, Berichte 646  
 Oesterreichisch-ungarisches Gesetz betr. Verkehr mit Lebensmitteln u. s. w. 647  
 Olea 593  
 — europaea, Cultur in Californien 155  
 Oleaceae 155  
 Oleum Hydrarg. cinereum, Darstellung 593  
 Olivenöl, neue Reaction 701  
 — Oxydationsgrad 699  
 — Prüfung 703  
 — Schwefelgehalt 708  
 Onobrychis sativa, Schleimzellen 217

- Ononin, Reactionen, toxiologischer Nachweis 849  
 Oophorin 551  
 Opium, bulgarisches, Analyse 165  
 — chinesisches, Production 168, Morphingehalt 164  
 — Cultur in Macedonien 161, in Persien 162, Gewinnung in Persien 162  
 — Extractausbeute 581  
 — granulirtes 165  
 — Grenzzahlen 576  
 — indisches, Ursache des geringen Morphingehalts 164  
 — Jeypore-, Morphingehalt 164  
 — Prüfung 166  
 Opiumalkaloide, neue Reaction 838  
 — Tabelle über die Farbenreactionen 503  
 Opiumextracte, Alkaloidgehalt 574  
 Opiumextract u. -Tincturen, Grenzzahlen 576  
 Opiumtincturen, Darstellung aus einer Normaltinctur 610  
 Opoponax, Bestandtheile 6  
 Opuntia, Bestandtheile des Schleims 14  
 — Tuna u. O. ficus-indica zur Getränkebereitung 17  
 — vulgaris Mill., Bestandtheile 60  
 Opuntien, Handelsmittheilungen 61  
 Orangenblätter, Stachydringehalt 49  
 Orangenschalen, Nachweis von Apfelsinenschalen 49  
 Orchidaceae 166  
 Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoff-Kette 406. 434  
 Organotherapeutische Präparate, neuere 547 u. f.  
 — u. Serumpräparate 542 u. f.  
 Orobanchaceae 157  
 Oroxylin, Vorkommen 25  
 Oroxylum indicum, Bestandtheile 25  
 Oryza s. Reis  
 Osnabrück, Bericht des Untersuchungsamts 645  
 Ostfriesland, Milchertrag und Zusammensetzung der Milch 660  
 Osthin, Darstellung u. Eigenschaften 235. 515  
 Ostruthin, Reactionen, toxiologischer Nachweis 851  
 Ovariinpräparate 550  
 Oxalidaceae 157  
 Oxalis rosea u. O. dumetorum, Essigbrot der Indianer 157  
 Oxalsäure, Darstellung 382, Conservirungsmittel 362  
 Oxydimorphin, Reactionen, toxiologischer Nachweis 855  
 Oxypeucedanin, Zusammensetzung 236  
 Oxypheacetinsalicylat, Darstellung 426  
 p-Oxyphenylurethane, Darstellung 417  
 Oxytriphenylmethane, Jodderivate 407  
 Ozon, Antozon 330, Trennung von Wasserstoffsuperoxyd 330, Nachweis in der Luft 331  
 — Nachweis 242  
 — Sterilisationsmittel für Wasser 811  
 Palmarossöl, Bestandtheile 469  
 Palmen und deren Producte 158  
 Palmendrachtblut, Bestandtheile 159  
 Panbotano von Mexico, Beschreibung, Zusammensetzung u. physiologische Wirkung 147  
 Pancovia Delavayi, chinesischer Seifenbaum 16  
 Panicum colonum, P. prostratum, Analysen 111  
 Pankreatin, Eigenschaften 530  
 Pankow, Klärung der Abwässer 808  
 Papaveraceae 161  
 Papaverin, neue Reaction 837  
 Papier, koreanisches 148  
 Papiere, parfümirte 568  
 Papilionaceae, Cytisingehalt 168  
 Pappelsalbe 620  
 Paracotoin, Reactionen, toxiologischer Nachweis 850  
 Paraffin, spec. Gew. bei 100° 697  
 Paraffinsalbe, Prüfung 619  
 — spec. Gew. bei 100° 697  
 Paraguaythee s. Maté  
 Parillin, Eigenschaften 131  
 Pastilli, Tablettae 595  
 Pastilli Guajacoli comp. Amos 595  
 Patchoulyblätter, Acetongehalt der Blätter 24  
 Patchoulypflanzen von Java 122  
 Paxiendendron usambarense am Kilimandscharo 17  
 Pellote 58  
 Pellotin 58  
 Pennyroyal-Oel, australisches 440  
 Pentosen, Gehalt im Wein 772  
 Percolator, continuirlicher 322  
 Pereirin, Eigenschaften 41  
 Periploca graeca, Bestandtheile 47  
 Periplocin, Periplogenin, Eigenschaften 47  
 Persea-Arten (brasilianische Medicinalpflanzen), Beschreibung und Bestandtheile 126  
 Perseit 127  
 Perubalsam, Bestandtheile 5

- Perubalsam, Prüfung 176  
 Pepsin, Einwirkung von Aether, Alkohol u. Chloroform 534  
 — Prüfung 531, neue Bereitungsweise 531, keimfreies 533, Verhalten nach dem Erhitzen 533  
 — Verhalten beim Erhitzen 721  
 — Dike 533  
 Pepton, Nachweis im Harn 639  
 Peptone, chemische Natur 528, Analyse 529  
 — Leimbestimmung 721  
 Peptonpräparate, Gelatinenachweis 653  
 Petasites japonicus, Heilpflanze der Ainos 19  
 Petersburger Milch, Bakteriologie 678  
 Petersilienkampher s. Apiol  
 Petroleum, Entflammungspunct und dessen neue Normirung, Verschlechterung, Grad der Feuergefährlichkeit 823 u. f., Analysen 826, Schwefelbestimmung 826, Schwefelsäuregehalt 827  
 Petunia violacea, Alkaloidgehalt 219  
 Peucedanin, Reactionen, toxiologischer Nachweis 851  
 Peucedanum Ammoniacum s. Ammoniacum  
 — galbanifluum, s. Galbanum  
 — Scorodosma s. Asa foetida  
 Pfeffer, Nachweis von Verfälschungen 761  
 Pfefferminze, Cultur u. Verarbeitung in Japan 121  
 — Varietäten in Mitcham 120  
 Pfefferminzöl, australisches 440  
 — Bestandtheile u. Prüfung 467. 468  
 Pferdefleisch, Nachweis 715  
 Pfirsichkernöl 388  
 — Eigenschaften 703  
 — Identitätsreactionen 702  
 Pflanzen, Bildung der Sekrete 7  
 Pflanzenfarbstoffe, rothe 537  
 Pflanzensäfte, Uebersicht arzneil. 14  
 Pflanzensäuren, Charakteristik und Trennung 382  
 Pflanzensystematik, Beziehungen zur Arzneimittellehre 1  
 Pflaster, Kautschuck- 569  
 Pfund's Kindernahrung 677  
 Pharbitis Nil, chemische Bestandtheile 81  
 Pharbitose 81  
 Pharmacie, Rückblicke i. J. 1895 294  
 — vorhippokratische 294  
 Pharmaceutische Apparate 317—327  
 — — Werthbestimmung 560  
 Pharmakognostische Sammlungen in Holland 9  
 Pharmakopoe, Vorschläge zur Revision 295  
 Pharmakognosie und die moderne Pflanzensystematik 1  
 Phellodendron amurense, Heilpflanze der Ainos 20  
 Phenol, Bestimmung in Carbolöl 593  
 — Bestimmung in Seifen und Desinfectionsmitteln 409  
 Phenolalkohole, Darstellung aus Phenolen durch Formaldehyd 419  
 Phenole, Verbindungen mit Kampher 449  
 — u. zugehörige Verbindungen 409. 419  
 Phenolphthalein, Jodderivate 407. 408  
 Phlobaphene, Bildung 431  
 Phloridzin, Reactionen, toxiologischer Nachweis 848  
 Phoenix dactylifera, Anbau 160  
 Phosphorsäure, Bestimmung in Medizinalweinen 785  
 — haltbares Molybdänreagens 338  
 — Kritik der Bestimmungsmethoden 650  
 — titrimetrische Bestimmung 337  
 Phyllocereus Ackermanni, Alkaloidgehalt 59  
 Phyllocyaninsäure, Phylloporpurinsäure 539  
 Physalis Alkekengi, Alkaloidgehalt 219  
 — -Arten, Untersuchung der Samenschale 218  
 Physostigmin s. Eserin  
 Phytolacca decandra, Fermente 534  
 Picea ajanensis, Heilpflanze der Ainos 19  
 — nigra, P. alba, P. pungens, Beschreibung, Bestandtheile 31  
 Picraema ailanthoides, Heilpflanze der Ainos 20  
 Pikrinsäure, neue Reaction 417  
 Pikrotoxin, Maximaldosis 297  
 Pikropodophyllin, Reactionen, toxiologischer Nachweis 850  
 Pilocarpidinsäure 209  
 Pilocarpin, Eigenschaften 208. 503. 504, Constitution 504  
 Pilocarpus-Arten, Beschreibung und Bestandtheile 204 u. f.  
 — — Sphäro-Krystalle 217  
 Pilsen, Wasserwerk 805  
 Pilulae 598—602  
 — Ueberziehen mit Paraffin 598, Gelatiniren 599  
 — aloëticae ferratae, Darstellung 600  
 — Blandii von geringem Gewicht 600  
 Pilze (Schwämme), Entwurf für den Codex alimentarius Austriacus 654

- Pilze, Tyrosingehalt 102  
 Piment, Stamppflanze, Ernte u. s. w. 157  
 Pimenta-Art, Citralgehalt des ätherischen Oels 466  
 Pimentstiele, Unterscheidung von Nelkenstielen 760  
 Pimpinella Anisum s. Anis  
 Pinen, Verbindungen mit Brom, Constitution 475  
 Pinienharzöl, Eigenschaften 466  
 Pinol, neue Verbindungen 475  
 $\alpha$ -Pinonsäure 475  
 Piscidia erythrina, Beschreibung u. Bestandtheile der Wurzelrinde 178  
 Pinus austriaca, P. cubensis, P. echinata, P. excoelsa, P. glabra, P. longifolia, P. montana, P. palustris, P. rigida, P. resinosa, P. Strobus, P. sylvestris, P. Taeda, P. Virginiana, Beschreibung, Tanningehalt u. s. w. 26 u. f.  
 Pinus khasya und P. Mercusii, birmanische Terpenthinarten 88  
 Pinusarten, ätherische Oele 465  
 Piper Futokadsura, Heilpflanze von Formosa 23  
 Piper Lowong, ätherisches Oel 466  
 — ovatum, wirksamer Bestandtheil 182  
 Piperaceae 179  
 Piperidin, Erstarrungspunct 800  
 Piperovatin, Eigenschaften 182  
 Pipette, neue 309  
 Plantaginaceae 182  
 Plantago Jspaghul, Beschreibung u. Inhaltsstoffe der Samen 182  
 — major, Heilpflanze von Formosa 22  
 Plectranthus Patchouly 123  
 Plumbago zeilanica, Beschreibung u. Wirkung der Wurzel 183  
 Plumbaginaceae 188  
 Plumiera acutifolia, Bitterstoffe 41. 515  
 Podocarpus, Bestandtheile 6  
 Podocarpus Mannii am Kilimandscharo 17  
 Podophyllin, Bereitung und Eigenschaften 51  
 — indisches 52  
 — Podophyllotoxingehalt 52  
 — u. Podophyllotoxin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 849  
 Podophyllum peltatum 51  
 Pogostemon-Arten s. Patchoulypflanzen 122  
 Polygala Senega, Analyse 12. 183  
 — -Arten, Gehalt der Wurzel an Methylsalicylat 24  
 Polygalaceae 183  
 Polygonaceae 184  
 Polygonatum giganteum, var. falcatum, Heilpflanze der Ainos 20  
 Polygonum cuspidatum, Bestandtheile der Wurzelrinde 184  
 — tinctorum, Indigogehalt 24  
 Polysolin 302  
 Pomaceae 185  
 Pomeranzenöl, Prüfung 458  
 Portulacaceen, brasilianische Nutzu. Heilpflanzen 183  
 Potsdam, Klärung der Abwässer 808  
 Pourretia-Arten, Stamppflanzen des Chagual-Gummi 54  
 Pressburg, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 Propionsäure, Erstarrungspunct 301  
 Protea mellifera, Bestandtheile 186  
 Proteaceae 185  
 Proteasäure 186  
 Protogene 528  
 Prunus spinosa, Ursache der Giftigkeit 193  
 — Virginiana, Cyanwasserstoffgehalt alter u. junger Rinde 193, Werthbestimmung 194  
 Pseudoconitin, Eigenschaften 484  
 Pseudocumarin in Coronilla 512  
 Pseudotropin, Darstellung 507  
 Psidium Guajava, Analyse, Wirkung u. Anwendung der Blätter 152  
 — Guajava, Bestandtheile u. Wirkung 15  
 — pomiferum, Beschreibung u. Inhaltstoffe 153  
 Psychotria Ipecacuanha s. Ipecacuanha  
 Pterocarpus s. Kino  
 Pueraria thumbergiana, Heilpflanze der Ainos 20  
 Pulegon 468  
 Pulsatilla, Extractgehalt 579  
 Pulverkapseln, neue Arten 320  
 Pulvis Ipecacuanhae opiatu, Originalvorschrift 602  
 Puya-Arten, Stamppflanze d. Chagual-Gummi 54  
 Pycnanthemum lanceolatum, ätherisches Oel 468  
 Pyrantin, Darstellung u. Eigenschaften 468  
 Pyrethrin, Darstellung u. Eigenschaften 74  
 Pyrethrum - Arten, Insektenpulverpflanzen 74  
 Pyridin, Erstarrungspunct 800  
 — Verbindung mit Eiweiss 526  
 Pyrocin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 841

- Quäker Oats, Analyse 732  
 Quassia, Extractgehalt 579  
 Quebracho colorado, Farbstoff 89  
 Quebracho s. auch Extract  
 Quebracho - Alkaloide, Reactionen, toxikologischer Nachweis 861  
 Quebrachotannoform, Eigenschaften 430  
 Queckenwurzel, anatomische Beschreibung ders. sowie der dafür substituirten Rhizome von *Cynodon Dactylon* u. *Carex arenaria* u. *C. disticha* 110  
 Quecksilber, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 297  
 — mikroskopische Beiträge zur Q.-Vergiftung 833  
 — toxikologischer Nachweis 881. 882  
 — Verhalten zu Eisenchlorid 352  
 Quecksilberchlorür, Verhalten zu Antipyrin 354. 435. 436  
 Quecksilbercyanid, forensischer Nachweis 834  
 Quecksilberhämöl 526  
 Quecksilberjodat, Eigenschaften 335  
 Quecksilberjodid, Einwirkung von Alkohol und Wärme 352  
 Quecksilberkieselhydrofluorid, antiseptische Wirkung 353  
 Quecksilberoxycyanid als Antisepticum zu verwerfen 395  
 Quecksilberpillen 602  
 Quecksilberpräzipitat, Constitution 853  
 Quecksilberpräcipitatsalbe 619  
 Quecksilbersalbe, Darstellung 617. 618  
 — gelbe 617  
 Quecksilbersalben, Resorbirbarkeit 618  
 Quecksilbersalze, Bestimmung mittels Natriumsuperoxyd 352  
 Quecksilbersozojodol, Prüfung 412  
 Quecksilbertannat, Quecksilberbestimmung 429  
 Quercus-Arten, Gerbstoff-Gehalt und -Bestimmung 88  
 Quipitaholzöl, Eigenschaften 464  
  
 Rabelaisia philippinensis, Inhaltsstoffe 90  
 Rabelaisin, Eigenschaften 90  
 Rahm, Sterilisirung u. Pasteurisirung 676 u. f.  
 Raki, Fabrikation in der Türkei 796  
 Ranunculaceae 187  
 Raphanol 82  
 Raphanus niger, Inhaltsstoffe 82  
 Raphia vinifera, Faserpalme 159  
 Rapinsäure, Eigenschaften 386  
  
 Ratanhiapulver, mikroskopisches Aussehen 13  
 Ratanhiassuppositoria 606  
 Ratanhiatannoform, Eigenschaften 431  
 Reactionen, Empfindlichkeit verschiedener Metall-Reactionen 295  
 — und Reagentien, nach Autoren benanntes Verzeichniss 246—291, Sachregister hierzu 291—294  
 Reagensgläser mit Ausbuchtung 810  
 Reis, Analyse eines 100jährigen 112  
 Resazurin, Indicator für die Alkalimetrie 304  
 Reseda luteola, Farbstoff 537  
 — odorata, Blüten als Bandwurm-mittel 190  
 — — Schleimzellen 217  
 Resedaceae 190  
 Resine, Resinolsäuren, Resene, Vorkommen, Eigenschaften 5  
 Resinole u. Resinotannole, Vorkommen und Eigenschaften 6  
 Resorbinsalbe 619  
 Resorcin, Tri- 414  
 Rettig s. Raphanus  
 Reuniol, Eigenschaften 469  
 Rezepte, Abfassung der lateinischen Nomenklatur mit griechischen Buchstaben 300  
 Rhabarber, Einfluss auf den Harn 633  
 — Extractgehalt 579  
 Rhabarberpulver, mikroskopische Prüfung 12  
 Rhabarbertinctur, weinige s. Tinctura  
 Rhamnaceae 190  
 Rhamnus frangula, Schleimzellen 217  
 — japonica var. genuina, Emodingehalt 190  
 — Purshiana s. Cascara sagrada  
 — saccharatus, Darstellung 591  
 Rheinwasser, Untersuchungen 815  
 Rheum undulatum, Inhaltsstoffe 190  
 Rhizophoraceae 185  
 Rhodansalze als Reagens auf Eisen in Salpetersäure 337  
 Rhodanverbindungen, Darstellung 395  
 Rhodinol, Eigenschaften 469  
 Rhodomirtus tomentosa, Beschreibung 154  
 Rhus-Arten, amerikanisches Getränk 18  
 Rhus aromatica, Beschreibung u. Bestandtheile, Wirkung 36  
 — coriaria, Farbstoff 37  
 — Toxicodendron, Verfälschung der Blätter durch *Ampelopsis quinquefolia* 37. Giftwirkung 88  
 — vernicifera und Rh. Michauxii, Giftwirkung 88

- Ricinus communis, Kultur 99  
 Rieselfelder, Werth 808  
 Rindstalg, Nachweis von Japanwachs 710  
 — Nachweis im Schweinefett 706  
 — spec. Gew. bei 100° 697  
 Robinia Nicou, Bestandtheile und Wirkung 15  
 Röntgenstrahlen, Bedeutung für Nahrungsmitteluntersuchung 648  
 Rom, Analyse des Sauerwassers 822  
 Roggen, deutsche und russischer, Unterschiede 725  
 Roggenkleie, Verfälschung durch Kartoffelkleie 788  
 Roggenmehl, Fett 727  
 — Nachweis von Lolium temulentum 727  
 Rosaceae 192  
 Rosenöl, australisches 440  
 Rosenöl, Bestandtheile 469  
 Rosinenweine 788  
 Rosmarinöl, australisches 440  
 — Prüfung 472  
 Rosskastanien, Einfluss der Fütterung auf die Milch 666  
 Rothwein s. Wein  
 Rotterdam, Bericht d. Untersuchungsanstalt 646  
 Rubiaceae 194  
 Rübenroth 537  
 Rüböl, Identitätsreactionen 702  
 Rübseamen, Nachweis in Senfmehl u. Leinmehl 84  
 Rübseamen, Verfälschung mit künstlich gefärbten Samen von Brassica juncea 81  
 Rührstab mit Thermometer 821  
 Ruhrort, Bericht des Untersuchungsamts 645  
 Rum, Fabrikation 796  
 Rumänien, Nahrungsmittelgesetz 647  
 Rumex, therapeutischer Werth 184  
 — nepalensis, Bestandtheile der Wurzel 184. 516  
 Russula delicata, Fermente 536  
 Rutaceae 203  
 Ruta graveolens 211  
 Rutin, Eigenschaften 211  
 Saale, Verunreinigung an verschiedenen Stellen 805 u. f.  
 Sabadillsamenöl, Eigenschaften 888  
 Saccharin, Beschaffenheit der Handelsorten u. Prüfung 421, Reinigung 421, Handelsnamen 422  
 — Löslichkeit im Aether 748. Untersuchung 744  
 — Unzulässigkeit in der Brauerei 770  
 Saccharum Colae, Darstellung 226  
 Safran, Anforderungen des D. A. III. 119  
 — Cultur in Kashmir 119  
 — Ersatz 119  
 — Fälschung und Ersatz 762  
 Sagapen, Bestandtheile 6  
 Salbei, Extractgehalt 579  
 Salbeilöl, australisches 440  
 Salben, Beurtheilung antiseptischer 612  
 — Conservirung 615  
 — Kritik officineller 612  
 — neue Grundlage 612. 618  
 Salben Grundlagen, Mischbarkeit mit Wasser, Alkohol u. Glycerin 614  
 Salbenmühle 612  
 Salbenschmelzapparat 319  
 Salepwurzel, theeartiges Getränk der Orientalen 156  
 Salhypnon 425  
 Salicin, Spaltungsproducte 516  
 Salicylaldehyd, Entstehung in Gewächsen 11  
 Salicylsäure, Bestimmung in Nahrungsmitteln u. s. w. 662  
 Salicylsäure, Darstellung von Chloriden substituierter Salicylsäuren 428  
 — Vorkommen von Salol 425  
 Salicylsäureester, Darstellung 424  
 Salicylsäureverbandstoffe, Werthbestimmung 623  
 Saliretin, Synthese 422  
 Salix multinervis, Heilpflanze der Ainos 19  
 Salmiak-Inhalator 326  
 Salmiakpastillen, Prüfung 595  
 Salol, nachgeahmtes 424, Vorkommen in der käuflichen synthetischen Salicylsäure 425  
 Salolkampher 449  
 Salpetersäure, Darstellung reiner conc. 337  
 — mikrochemische Reaction 337  
 — Prüfung auf Eisen 337  
 — Nachweis im Wasser 801  
 — Nachweis im Wein (Wasserzusatz) 780  
 — Prüfung auf Schwefelsäure 336  
 Salpetersäureamyläther, Darstellung 373  
 Salpiglossis sinnata, Alkaloidgehalt 219  
 Salpetrige Säure, Nachweis 799  
 Salvadora oleoides, Beschreibung und Bestandtheile 213  
 Salvadoraceae 213  
 Salvia ballotaeiflora, amerikanisches Getränk 18

- Salvia officinalis*, schweisswidriges Mittel 123  
 — *polystachya*, amerikanisches Getränk 18  
 Salze, Schmelzpunkt officineller 301  
 Salzsäure, Arsengehalt 828. Darstellung arsenfreier 829  
 — Bestimmung im Magensaft 680  
 — Prüfung 233  
 — Prüfung auf Schwefelsäure 836  
 — Prüfung auf Eisen und Schwefelsäure 838  
 — s. auch Chlor  
*Sambucus nigra*, diuretische Wirkung der Rinde 69  
*Sanatol*, Gehaltsbestimmung 410  
*Sandaracolsäure* 86  
*Sandarak*, australischer, Stammpflanze und Eigenschaften 85  
 — Bestandtheile 6. 86  
*Sandelöl*, Prüfung 472  
*Sandfilter*, Reinigung 810  
*Sangolin*, Eigenschaften 15  
*Sanguinaria*, falsche 167  
 — Werthbestimmung 168  
*Sanguinariawurzel*, mikroskopisches Aussehen 13  
*Sansevieria*-Arten, Anbau und Gewinnung der Fasern 86  
*Santonintabletten*, Gehaltsbestimmung 598  
*Sapindaceae* 214  
*Sapindus Mukorosi*, chinesischer Seifenbaum 16  
 — *trifoliatu*s, Beschreibung und Bestandtheile der Samen 214  
*Saponinemulsionen*, Bereitung 570  
*Saponinsubstanzen*, Beiträge zur Kenntniss 516  
*Saponin*, Sapotoxin, Reactionen, toxi-kologischer Nachweis 848  
*Saporubrin*, Eigenschaften 516  
*Sapotaceae* 214  
*Saprol*, Gehaltsbestimmung 410  
*Sarsaparilla*, Cultur und Export 118. Beiträge zur Kenntniss 181  
*Sarsaparillapulver*, mikroskopische Prüfung 12  
*Sarsasaponin*, Eigenschaften 182  
*Sassafrasöl*, Eigenschaften 473  
*Sauerstoff*, Atomgewicht 328, Darstellungsmethoden 828, Bestimmung 828  
 — Bestimmung im Wasser 803  
*Säureballons*, Abfüllapparat 819  
*Säuretransportgefässe*, Verschluss 819  
*Saussurea Lappa*, Irisgeruch der Wurzel 24  
*Schachtel* mit Innendeckel 320  
*Schafmilch*, Einfluss des Scheerens auf Menge u. Beschaffenheit 680  
 — Zusammensetzung 660  
*Scharatitz* (Mähren), Mineralwasseranalyse 821  
*Schilddrüsenpräparate*, Conservirung, Darstellung, Werthbestimmung 542 u. f.  
*Schizandra chinensis*, Heilpflanze der Ainos 20  
*Schlangengiftserum* 556  
*Schlempefütterung*, Einfluss auf die Milch 655  
*Schlippe'sches Salz*, Darstellung 340  
*Schmelzapparat* 312  
*Schmelzpunkt*, Apparat zur Bestimmung 315  
 — neue Bestimmungsmethode 313  
*Schmelzpunkte* officineller Salze 301  
*Schnellfilterbatterie* 823  
*Schüttelapparat* 814  
*Schwefel*, Bestimmung im Petroleum 826  
 — Molekulargewicht des rhombischen und monoklinen 835  
*Schwefelcalciumprüfung* 847  
*Schwefelsäure*, Nachweis in Salpeter- und Salzsäure 336  
*Schwefelseifen* (Thiosavanele) 361  
*Schwefelwasser*, künstliches 564  
*Schwefelwässer*, Schwefelgehalt 821. Vertrieb 821  
*Schwefelwasserstoff*, Ersatz durch Thioessigsäure 828, Darstellung von arsenfreiem 829  
 — Ersetzung durch Thioessigsäure 836  
 — Nachweis 335. 336  
 — Vorkommen und Nachweis flüchtiger Eisen- bzw. Manganverbindungen in aus Schwefeleisen entwickeltem Sch. 335  
*Schweflige Säure*, Einfluss auf Most 772  
 — Giftwirkung u. Unzulässigkeit als Conservierungsmittel 721  
*Schweflignsäure*, Nachweis 836  
*Schweine*, Unterscheidung der Schinken männlicher u. weiblicher 721  
*Schweinefett*, amerikanisches, Herstellung u. Verfälschung 706 u. f.  
 — Analysen von Dampfchmalz 707  
 — Calorimetrische Prüfung 688  
 — Erstarrungs-(Wulst)-probe 708  
 — Erstarrungstemperatur 706  
 — Gesetz betr. den Verkehr 693  
 — Handel (Reichsgerichtserkenntniss) 706  
 — Nachweis von Verfälschungen 706

- Schweinefett, spec. Gewicht bei 100° 697  
 — Vereinbarungen schweizerischer Chemiker 686  
 Schweinemilch, Analyse 681  
 Schweiz, Berichte der Untersuchungsanstalten 646  
 — Mineralquellen u. deren Bakteriengehalt 815  
 Scaevola Koenigii, Bestandtheile 25  
 Scilla maritima zur Alkoholgewinnung 188. 362  
 Scirpus capsularis, Heilpflanze von Formosa 23  
 Scopolaminhydrobromid, Zusammensetzung 505  
 Scopolaminjodat, Eigenschaften 885  
 Scopolin, Constitution 507  
 Scrophularia nodosa, Sphärökrystalle 216  
 Scrophulariaceae 215  
 Secale cornutum s. Mutterkorn  
 Seethiere, Chemie einzelner 245  
 Seide, chirurgische 627  
 — veräilberte 626  
 Seille, Analyse bei Metz 806  
 Seifen, Bestimmung in thierischen Organen 714  
 — Phenolbestimmung 409  
 Seifenbäume, chinesische 16  
 Seifersdorf, Mineralwasser-Analyse 821  
 Seine, Yonne und Marne, Menge und Bestimmung der Salpetersäure 806  
 Sekrete, Bildung in der Pflanze 7  
 — Uebersicht arzneilicher 14  
 Semecarpus Anacardium, Giftwirkungen 38  
 Senecis vulgaris, Extractgehalt des Krautes und der Wurzel 77  
 Senecio-Arten, Bestandtheile u. medicinischer Werth 76  
 Senegawurzel, Extractgehalt 572. 579  
 — verfälschte 14  
 Senf, Beiträge zur Kenntniss des schwarzen und weissen 82  
 Senfö, Unterscheidung des natürlichen und künstlichen 473  
 Senna, Einfluss auf den Harn 638  
 Sennesblätter, Unterscheidung gepulverter Alexandriner und indischer S., Erkennung gepulverter Kastanienblätter 63  
 — verfälschte 14. 62  
 Senfmehl, Bereitung u. Wirkung 83  
 — Prüfung auf Rübsamen 84  
 Septentrionalin, Eigenschaften 484  
 Serenoa serrulata, Sägepalme 161  
 Seribélé s. Connarus  
 Serumpräparate 542 u. f.  
 Sesamöl, Oxydationsgrad 699  
 — Reactionen 701  
 Seseli Libanotis var. sibirica, Heilpflanze der Ainos 19  
 Sielwässer, Reinigung 809  
 Silber, Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 297  
 Silberjodat, Eigenschaften 934  
 Silbernitrat, Schmelzpunkt 302  
 Silberverbandstoffe 626  
 Silene-Art, Heilpflanze von Formosa 22  
 Sinigrin, Eigenschaften 82  
 Sirupe, Analyse 737  
 — Bereitung ex tempore 602  
 — Bestimmung der Zuckerarten 736  
 Sirupus Aurantii corticis, Identitätsreactionen 602  
 Sirupus Chinae, Darstellung 604  
 — ferri jodati, Gehaltsprüfung 600  
 — Foeniculi, Darstellung 603  
 — jodogallicus 603  
 — jodotannicus 603  
 — rubi idaei, s. Himbeersaft  
 Sinalbin, Eigenschaften 83  
 Sinapin, Eigenschaften 88  
 Sinapinsäure, Eigenschaften 83  
 Sinapis s. Senf  
 Sisalhanf 85  
 Smilacaponin, Eigenschaften 181  
 Smilax s. Sarsaparilla  
 Sobrerol 475  
 Soda, Nachweis in der Milch 666  
 Sojabohnen, chinesische Präparate (Käse, Soja u. s. w.) 176  
 — Inhaltsstoffe u. Verwendung 175, 4  
 Solonaceen, Lokalisation der Alkaloide 218  
 — pupillenerweiternde Alkaloide australischer 219  
 — Untersuchung der Samenschalen 217  
 Solanaceenalkaloide, Beiträge zur Kenntniss 505  
 Solanum-Arten, Nachweis in Digitalisblättern 215  
 Solenostemma Arghei, falsche Sennesblätter 62  
 Solidago odora, Theepflanze 18  
 Sophora-Arten, Cytisingehalt 168  
 Sophora secundiflora, amerikanisches Getränk 18  
 Soxhlet's Milchbereitung, Verbesserungen u. Kochdauer 675  
 Soymida febrifuga, Beschreibung und Inhaltsstoffe 142  
 Soziodolsalze, Prüfungsverfahren 411  
 Spartein, neue Reaction 887  
 Sparteinsulfat, Maximaldosis 297



- Spasmodin, Eigenschaften 108  
 Spathodea-Arten, Bestandtheile 25  
 Species pectorales 604  
 Speisefette, Vereinbarungen schweizerischer Chemiker 686  
 Speisefette s. auch Fette und Oele  
 Spezifisches Gewicht, Bestimmung bei 100° 301  
 — — Einstellung von Flüssigkeiten und Benutzung der Volumdifferenz 301  
 — — neue Bestimmungsmethode für Flüssigkeiten 313. 314  
 Sphacelotoxin, Darstellung u. Eigenschaften 106  
 Sphygmogenin 394. 551  
 Spiraea-Arten, Bestandtheile 11. 12  
 Spirituosen, Untersuchung 789 u. f.  
 Spiritus, Fuselölbestimmung 791  
 — Reinigung des von Fluidextracten abdestillirten 578  
 — Tabelle für die Darstellung von 1 kg der gebräuchlichsten pharmaceutischen Präparate 295. 560. 561  
 Spirituskocher, neuer 321  
 Spiritus saponatus, Darstellung 604  
 — — aromaticus 605  
 — — kalinus Hebrae 605  
 Splenin 548  
 Spritzen 325. 326  
 Stachydrin, Gehalt in den Blättern 49  
 Stäbchengiessapparat 565  
 Stäbchenpresse 565  
 Stärke, Beiträge zur Kenntniss 403, Verbindungen mit Formaldehyd 408, Verhalten zu Chloralhydrat und Jod 404, zu Chloroform 404  
 — Bestimmung in Fleischwaaren 718  
 — lösliche 405  
 — Verhalten gegen Chloroform 726  
 Standgefäss für flüchtige Flüssigkeiten 317. 318, für sterile Säfte 318  
 — Sublimation und Destillation in dens. 299  
 Stärkesirup, Nachweis im Honig 733  
 Stärkezucker, Anforderungen bei der Weinbereitung 779  
 — (Dextrosenzucker) 740  
 Starnberger See, chemische Charakteristik 806  
 Stearin, spec. Gew. bei 100° 697  
 Stearinsäure, Vorkommen in Gallensteinen 631  
 Stearodendron Stuhlmanni, Eigenschaften des Fettes 93  
 — — Fett der Samen 711  
 Steinnussöl, Oxydationsgrad 699  
 Sterculia plantanifolia, Bestandtheile des Schleims 14  
 Sterculiaceae 222  
 Sternanis, Unterscheidung des echten vom giftigen 139  
 — Unterscheidung von echtem und falschem 763  
 Sternanisöl, Eigenschaften und Prüfung 474  
 Sterilisationsapparate 325  
 — für Milch 671, 675 u. f.  
 Sterilisirgefässe für Säfte, Milch u. s. w. 318  
 St. Gallen, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 Stibium sulfurat. aurant., Darstellung und Prüfung 340  
 Stillingiawurzelpulver, mikroskopisches Aussehen 13  
 Stinkdachs, Drüsensekret 245  
 Stomatol, Analyse 722  
 Strassburg, Bericht des chemischen Laboratoriums 645  
 Streblus asper, wirksamer Bestandtheil der Rinde (Streblin) 47  
 Strontiumsalicylat, Darstellung und Eigenschaften 422, Wirkung 428  
 Strophanthin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 845  
 Strophantus D. A. III. 41. 42  
 Strophanthuspräparate, Werth und Wirkung 42  
 Strophanthussamenöl, Eigenschaften 389  
 Strophantustinctur, Darstellung und Werthbestimmung 576. 612  
 Strumpfeinlage 629  
 Strychnin, Bestimmung in Nux vomica 184. 185. Trennung von Brucin 136  
 — neue Reaction 857  
 Strychniniodat, Eigenschaften 335  
 Strychnos Icaja, wirksames Prinzip der Rinde 137  
 — nux vomica, Alkaloidbestimmung 184. 185  
 — — — Extractausbeute 581  
 — — — Lokalisation der activen Prinzipien 138  
 — — — u. Str. Ignatii, Unterscheidung der Pulver 137  
 Strychnosdrogen, Beiträge zur Kenntniss 185  
 Strychnosextract, Alkaloidbestimmung 592  
 Stuttgart, Bericht des Untersuchungsamts 646  
 Stockholm, Wasserversorgung 805  
 Styra, Bestandtheile 5

- Styrax**, spec. Gew. bei 100° 697  
 — Stammpflanze, Gewinnung 113, Entstehung 114  
 — Calamitus 114  
 — liquidus, Reinigung, Löslichkeit 115, Prüfung 116  
 Subkutanspritze, stempellose 325  
 Sublimationsapparate 312  
 Sublimatmull 622 (s. auch Quecksilberchlorid).  
 Sublimatverbandpäckchen, Gebaltsbestimmung 625  
**Succus Liquiritiae dep.**, Darstellung 589  
 Süssholz, chinesisches 173  
 — Extractgehalt 579. 581  
 Süssholzpulver, mikroskopische Prüfung 12  
 — verfälschtes 14  
 Süßwein s. Wein  
 Sulfinsäuren, Conservierungsmittel 722  
 Sumbul, Untersuchung 234  
 Suppositorienapparat Ideal 605  
 Suprarenaden 551  
 Swartzia decipiens, falsche Jaborandiblätter 211  
 Sympphorole, Reactionen, toxikologischer Nachweis 844  
 Syphilis-Heilserum 557  
 Syringa villosa, Stammpflanze des Kum-Bum 156  
 Syzygium Jambolanum, Extractgehalt der Früchte 572  
  
**Tabak**, Cultur in Süditalien 222  
 Tabaschir, Analysen 111  
 Tabletten, Darstellung comprimierter 595  
 Tablettenpresse 595  
 Tabloids, Vorschriften 598  
 Tagetes erecta, Bestandtheile 77  
 Tabitinüsse, Abstammung 25  
 Talauma ovata, brasilianische Heilpflanze 138  
 Talg, Nachweis von Japanwachs 710  
 — schmalzartige Fette u. Kerzenstoffe, zolltechnische Unterscheidung 711  
 — spec. Gew. bei 100° 697  
 Talinum patens, brasilianische Nutzpflanze 183  
 Tamarindenwein 788  
 Tannah pelandjan, chemische Zusammensetzung u. Wirkung 25  
 Tannalbin, Eigenschaften 525  
 Tannoforme, Darstellung u. Eigenschaften 430  
 Tannoxylsäure 432  
  
 Tapeten, Giftigkeit arsenhaltiger 827, Maximalgehalt an Arsen 827  
 Taraxacin, Darstellung u. Eigenschaften 78  
 Taraxacum officinale, chemische Untersuchung 78  
 — — Extractgehalt 579  
 — — Heilpflanze von Formosa 22  
 Tartarus s. Weinstein  
 Taumellolch, Nachweis im Roggenmehl 727  
 Taxin, Reactionen 507  
 Taxus baccata, Localisation der activen Principien 134  
 Tecoma leucoxydon, Cedernart 88  
 Tegeler Wasserwerk, Verunreinigung 804  
 Temperaturen, Apparat zur Erzielung niedriger T. 313  
 — kritische 300  
 — Messung hoher 314  
 Tenakel, neues 828  
 Tephrosia apollinea, Erkennung in Senesblättern 63  
 Terfezia s. Trüffel  
 Ternströmiaceae 231  
 Terpenalkohole, Darstellung 475  
 Terpene, Einwirkung von Trichloressigsäure 475  
 Terpentin, Industrie in den Vereinigten Staaten 33  
 Terpentine, birmanische 33  
 Terpentintopf 319  
 Terpentinöl, Einfluss auf den Harn 632  
 — Geruchlosmachen 474  
 — italienisches 465  
 Terpeneol, Eigenschaften 474, Ueberführung in Carvon 475  
 Terpinolen, Darstellung 475  
 Tetanustoxine 551  
 Tetraacetylaconin 482  
 Tetraallylammonium-Alaun 394  
 Tetrachlorkohlenstoff s. Chloroform  
 Thapsiaharz, Eigenschaften 239  
 Thebain, Constitution 503  
 — neue Reaction 837  
 Thee, Coffeinbestimmung 753  
 — Fortschritte auf dem Gebiete der Untersuchung 753  
 — gefälschter russischer 754  
 — Verkehr in Rumänien 752  
 Theebblätter, verschiedene abweichende Formen der in den Handel gebrachten 231  
 Theeextract, neue Base 497  
 Theelöffel, Normirung des Inhalts 298  
 Theerbenzol, Thiophengehalt 406  
 Theerdestillate, Einwirkung von Aluminiumchlorid 406

- Theerfarbstoffe, Nachweis im Wein 781  
 — — — — — unschädliche 654  
 Theobroma Cacao s. Cacao  
 Theobromin, Bestimmung in Cacao 746  
 Theobrominperjodide, Eigenschaften 497  
 Theobrominsalicylat, Eigenschaften 497  
 Theophyllin, Darstellung 398  
 Thermodin, Reactionen, toxikologischer Nachweis 848  
 Thermometer, stummes 826  
 — mit blau belegter Capillarröhre 314  
 Thermophon 314  
 Thioessigsäure, Eigenschaften 870  
 Thioessigsäure, Ersatz für  $H_2S$  336 828  
 Thiol, Darstellung u. Constitution 264  
 Thioavanole, Darstellung u. Eigenschaften 261  
 Thiosinamin 400  
 Thörner's Milchfettbestimmung 667  
 Thondreieck 316  
 Thurgau, Bericht der Untersuchungsanstalt 646  
 Thuja occidentalis, Cedernholz 87  
 Thymelaceae 232  
 Thymianöl, australisches 440  
 Thymol, Darstellung aus Menthon 468  
 — Löslichkeit in Wasser 414  
 Thymolmull, Darstellung 622  
 Thymus citriodorus, ätherisches Oel 440  
 Thyraden, Eigenschaften u. Anwendung 543  
 Thyreoantitoxin 545  
 Thyreoidea, Darstellung der wirksamen Substanz 544  
 Thyreoidismus 546  
 Thyreoproteid, Darstellung 543  
 Thyrojoдин, Eigenschaften, Wirkung 543 u. f.  
 Tiegel, feuerfeste 317  
 Tinospora cordifolia, Beschreibung u. Bestandtheile 144  
 Tiliaceae 233  
 Tincturen, Grenzzahlen 575  
 — homöopathische 606  
 — Tabelle der Spiritismengen zur Bereitung von 1 kg 560. 561  
 — Werthbestimmung 606, Identificirung 606  
 Tinctura Arnicae, reizende Wirkung 606  
 — Belladonnae, Grenzzahlen 576  
 — Capeici 607  
 Tinctura Catechu, Fassung des Artikels D. A. III 607  
 — Colae, Darstellung 225  
 — Colchici, Identitätsreaction 607  
 — Ferri acetici Rad., Darstellung 369  
 — — — — — Rademacheri 608  
 — — oxydati sacchar. comp. 608  
 — Ipecacuanhae, Grenzzahlen 576  
 — Jodi, Darstellung u. Aufbewahrung 608, Prüfung 609. 610  
 — Opii, Darstellung aus einer Normaltinctur 610  
 — — Grenzzahlen 576  
 — Rhei vinosa, Darstellung 610. 611  
 — Rhois aromatica 612  
 — Strophanthi, Grenzzahlen 576  
 — — Werthbestimmung 612  
 — Strychni, Grenzzahlen 576  
 — Zingiberis, Darstellung 611  
 Toddalia aculeata, Beschreibung u. Bestandtheile 212  
 Tolubalsam, Bestandtheile 5  
 Toluifera Pereirae s. Perubalsam  
 Toluol, Erstarrungspunct 301  
 Tomaten, mit Kupfer behandelte 723  
 Torf, Klärmittel für Abwässer 808  
 Torfverbandwatte 626  
 Toxicodendron capense, Bestandtheile 58  
 Toxikologische Chemie 828  
 Trachylobium verrucosum, Copal-Pflanze 9  
 Traubentrester, Einfluss der Fütterung auf die Milch 656  
 Traubenzucker, Bestimmung im Harn 639 u. f.  
 — Bestimmung 741 u. f.  
 Tresterwein s. Wein  
 Tribulus terrestris, Heilpflanze von Formosa 23  
 Trichosphaeria sacchari, Ursache einer Krankheit des Zuckerrohrs 112  
 Trichter 324  
 Trichterhalter 323 324  
 Trifolium globosum, Heilpflanze von Formosa 22  
 Triresorcin, Darstellung u. Eigenschaften 414  
 Tritonia aurea, Ersatz des Safrans 119  
 Trochadendraeae 233  
 Trockenschrank 321  
 Tropfvorrichtungen 326  
 Tropin, Keton 508  
 Tropinon 508  
 Trüffeln, griechische 108  
 — und deren Verfälschungen 764  
 Tuberkelbacillen, Verhalten in Milch 679

- Tuberkulose-Heilsaer 557. 558  
 Tung Oel 388  
 Týnist, Mineralwasseranalyse 820  
 Typhus, Epidemien und deren Ursachen 613 u. f.  
 Typhusbacillen, Lebensdauer in Wasser 819  
 — Erkennung 818  
 — Nachweis im Wasser 812  
 Tyrosin, Nachweis in einigen Pilsen 102  
  
 Ulex-Arten, Cytisingehalt 168  
 Ulm, Bericht des Untersuchungsamts 646  
 Ulmaceae 238  
 Ulmenrinde, verfälschte 288  
 Umbellaria californica, Inhaltsstoffe u. Wirkung 128  
 Umbelliferae 284  
 Umbellol 124  
 Ungarwein s. Wein  
 Unguenta 612—620 (s. auch Salben)  
 Unguentum diachylon, haltbares 616  
 — durum 618  
 — Eucalypti 616  
 — Hydrargyri cinereum 617. 618  
 — Populi, Identitätsreaction 620  
 — leniens 616  
 — molle 613  
 — Paraffini, Prüfung 619  
 — Zinci 620  
 Universalhandklemme 316  
 Unterphosphorige Säure, Darstellung 338  
 Untersuchungsanstalten, Berichte in u. ausländischer 645  
 Uranylfluorid-Fluorammonium, Darstellung 351  
 Urannitrat, Anwendung 351  
 Urea pura, Prüfung u. Eigenschaften 395  
 Urginea maritima s. Meerzwiebel  
 Urometer Löhnstein 326  
 Urotropin-Jodoformgaze 625  
 Urtica urens u. dioica, Bestandtheile 289  
 Urticaceae 239  
  
 Vaccinium Vitis idaea, falsche Sennesblätter 63  
 Valeriansäureäthyl- u. amylester, obstartiger Geruch 372  
 Vanille, Revision der Gattung 156  
 — Handelsorten 156  
 — neue Behandlungsweise 156  
 Vanillin, Nachweis in Harzen 8  
 — Darstellung u. Nachweis in Harzen 433  
  
 Vaseline, Prüfung 354. 619  
 — spec. Gew. bei 100° 697  
 Vellosoin, Eigenschaften 41  
 Venezuela, Drogen 17  
 Verbandpäckchen, Prüfung 625  
 Verbandstoffe, Darstellung durch Capillar-Attraction 621  
 — Darstellung in der Apotheke 622  
 — sterilisirte, Darstellung, Verpackung 623  
 — Werthbestimmung 623  
 Verbandstoffkasten 319  
 Verbascum, Sphärokrystalle 217  
 Verbena officinalis, Heilpflanze von Formosa 22  
 Verbenaceae 240  
 Verbenaöl, australisches 440  
 Vereinigte Staaten, Mineralwasseranalysen 822  
 Vernonia anthelmintica, Bestandtheile 79  
 Verschluss für sterile Flüssigkeiten 318; für Säuretransportgefäße 319  
 Verseifung, kalte 387  
 Verseifungszahlen der Fette u. s. w. 687  
 Viburnum prunifol., Extractgehalt der Rinde 572  
 — prunifolium u. V. Opulus, Unterscheidung der gepulverten Rinden 69  
 Vichy, Einfluss auf die Ausscheidung von Harnsäure, Phosphaten und Chloriden 638  
 Vicia Faba, Sphärokrystalle 217  
 Vicin 517  
 Vierwaldstädter See, limnologische Untersuchung 806  
 Vina, Bereitung 783  
 Vinosine 786  
 Vinum Chinae, Condurango, Sagraeae, Darstellung 604. 621  
 — Colae, Darstellung 226  
 Viola odorata, brechenenerregende Wirkung der Wurzeltheile 240  
 — silvestris, u. V. hirta, Schleimzellen 217  
 — tricolor, Sphärokrystalle 217  
 Violaceae 240  
 Visinia robusta, Bestandtheile 25  
 Viskose, Darstellung 405  
 Viskosimeter, verbesserter 697  
 Vitex-Art, Heilpflanze von Formosa 22  
 Vitex Negundo, Substitution 240  
 Vitis pentaphylla, Bestandtheile des Schleims 14  
  
 Waagen, analytische 316

- Wachholderbeeren, alkoholische Gäh-  
 rung 87  
 Wachholderbeeröl, Eigenschaften 476  
 Wachs, spec. Gew. bei 100° 697  
 — Verfälschung amerikanischer  
 Sorten 712  
 — Werthbestimmung 711  
 Walchensee, chemische Charakteristik  
 806  
 Waleat, spec. Gew. bei 100° 697  
 Wasmuth's Malzextract 772  
 Waschapparat, verbesserter Kjeldahl-  
 scher 813  
 Wasser, Absätze in Leitungsröhren  
 804  
 — Abwässer s. Abwässer  
 — ammoniakfreies, Darstellung 562  
 — Analyse für Sanitätsbeamte 796  
 — Bakterien und deren Merkmale 811  
 — bakterienfreies 811  
 — bakteriologische Beurtheilung 811  
 u. f.  
 — Beschaffenheit des an Bord von  
 Seedampfschiffen dargestellten  
 destillirten 804  
 — Beurtheilung der Infection 812  
 — Beurtheilung als Kesselwasser 328  
 — Beziehungen zwischen Flusswasser  
 u. Grundwasser 805  
 — Bleibestimmung 801  
 — Cholera bacillen und deren Nach-  
 weis 816 u. f.  
 — Dialyse der in tellurischen Wässern  
 enthaltenen Mineralien 798  
 — Desinfection von Schachtbrunnen  
 804  
 — Destillations- u. Sterilisations-  
 apparat 563  
 — Enteisungsmethode für Röhren-  
 brunnen u. fertige Kesselbrunnen  
 804  
 — Entwässerungsanlagen a. d. allg.  
 deutsch. Industr.-Ausstellg. 809  
 — Erkennung unterirdischer Wasser-  
 läufe 804  
 — Farbstoff der natürlichen Wasser  
 797  
 — Filter verschiedener Art 810 u. f.  
 — Gefässe zur Entnahme von Proben  
 für bakteriologische Zwecke 812  
 — Grundwasser und Oberflächen-  
 wasser 804  
 — Hausfiltration 818  
 — Jodgehalt 801  
 — Kalkbestimmung 797  
 — Kohlensäurebestimmung 803. 806  
 — Kupferbestimmung 803  
 — Menge der im W. enthaltenen Luft  
 804  
 Wasser, mikroskopische Analyse 812  
 — neue Vibrionen 815  
 — Organische Substanz-Bestimmung  
 797  
 — Reinigung mittels Eisen 807, nach  
 anderen Methoden 808 u. f.  
 — Rieselfelder u. deren Werth 808  
 — Salpetersäurenachweis 801  
 — Salpetrigsäurenachweis 799 u. f.  
 — Sauerstoffbestimmung 803  
 — Trockensubstanz-Bestimmung 797  
 — Typhusbacillen u. deren Nachweis  
 812 u. f.  
 — Verhalten von pathogenen Bak-  
 terien in beerdigten Cadavern u.  
 über die dem Erdreich u. Grund-  
 wasser von solchen Gräbern dro-  
 henden Gefahren 814  
 — Versorgung in Beziehung zu den  
 Infectiouskrankheiten 812  
 — Versorgung verschiedener Städte  
 805 u. f.  
 — Werth der chemischen Unter-  
 suchung 796, abfälliges Urtheil 805  
 Wasserbadständer 813  
 Wasserstoffsuperoxyd, Darstellung 329  
 — Nachweis 242  
 — Trennung von Ozon 330  
 — Verwendbarkeit zu quantitativen  
 Metalltrennungen 328  
 — Zersetzung durch Silbernitrat u.  
 Gehaltsbestimmung 330  
 Wasserstoffsuperoxydlösung, Haltbar-  
 keit u. Aufbewahrung 329  
 Wattetampons, sterilisirte 623  
 Wein, amtliche Vorschriften für die  
 chemische Untersuchung 776  
 — Analysen Canton St. Gallen 775  
 — Analysen deutscher Weine 1894  
 773, 1895 774, 1896 775  
 — Analysen griechischer 782  
 — Alkoholbestimmung 779  
 — Anwendung der Kohlensäure in  
 der Kellerwirthschaft 773  
 — Anforderungen an den Stärke-  
 zucker bei der Weinbereitung 779  
 — deutsche Weinstatistik 773. 778  
 — Einfluss der Acidität der Moste  
 auf die alkoholische Gährung 772  
 — Einfluss der schwefligen Säure auf  
 Most 772  
 — Einfluss zu häufig geschwefelter  
 Fässer 772  
 — Eisenbestimmung 781  
 — Essigsäuregehalt italienischer, grie-  
 chischer u. spanischer Rothweine  
 775  
 — Extractbestimmung 777. 778  
 — Fluorbestimmung 781

- Wein, gesetzliche Bestimmung in Rumänien 773
- Glycerinbildung abhängig von den Gährungsbedingungen 780
  - Glyceringehalt u. -Bestimmung 780
  - Glycerinzusatz unzulässig 780
  - grüngefärbter Nachwein 786
  - Kupfergehalt und Entkupferung 773
  - lösliches Ferment 772
  - Maltonweine u. deren Beurtheilung 787
  - Pentosen 772
  - Pilzfarbstoff-Nachweis (Ang Khak) 782
  - Phosphorsäurebestimmung 785
  - Rosinenweine 788
  - Salicylsäurenachweis 653
  - Salpetersäurenachweis 780
  - schlechte Beschaffenheit „authentischer“ spanischer Weine 775
  - Tamarindenweine 788
  - Theerfarbstoff-Nachweis 781
  - Tresterweine u. deren Beurtheilung 786
  - Ungarweine u. deren Begutachtung u. Untersuchung 783 u. f.
  - unvergohrenealkoholfreieTrauben- u. Obstweine 789
  - Verwendung medicinischer zu pharmaceutischen Präparaten 783
- Weinessig, Feststellung des Begriffs, Erkennung 766 u. f., Anforderungen 768, Weinessig aus Aepfelwein 768
- Weinroth 537
- Weinsäure, Charakteristik u. Trennung von anderen Säuren 382. 383
- Weinsäure, Darstellung der Links-W. 385
- Weinsäure, Umwandlung durch  $H_2O_2$  385
- Weinstein, Prüfung auf freie Weinsäure und Gehalt an Bitartrat 386, auf Calciumbitartrat 386
- Weintrauben Frankreichs, chemische Zusammensetzung 773, Ameisensäuregehalt 773
- Weissblei, Giftigkeit 822
- Weizenbiereextract 772
- Weizenmehl, Fett 727
- Wermuthöl, australisches 439
- Wien, Berichte der Untersuchungsanstalten 646
- Winteraceae 240
- Wismuthjodgallat, Darstellung 428
- Wismuthoxydul, Wasserreinigungsmittel 811
- Wismuthphosphat, Anwendung 348, Darstellung 343
- Wismuthsalicylat, Darstellung 343
- Wismuthsubgallat, Darstellung 428
- Wismuthsubnitrat, Zusammensetzung u. Prüfung 341, antiseptische Wirkung 342, therapeutische Ungefährlichkeit 342
- Wismuthtannat, Darstellung 343. 428
- Withania cougularis, Untersuchung der Samenschale 218
- Wollfett, Darstellung von hellem 391
- neues Präparat (Alapurin) 390
  - neue Alkohole (Lanestole) 392. 393
  - Untersuchung 393
- Würze, Extractbestimmung 777. 778
- quantitative Trennung der Protein- stoffe 768, Bestimmung der Farben- tiefe 768
  - unvergärrbarer Rest in den Hefen Saaz, Froberg u. s. w. 769
- Zuckernachweis 769
- Wundschutzkapseln 629
- Wurst, Erkennung gefärbter 715
- Wurstwaren, Gelatinebestimmung 653
- Wurst, Nachweis von Finnen 714
- Nachweis von Pferdefleisch 715 u. f.
  - Stärkebestimmung 718
- Wyoming, Analysen der Wässer 805
- Xanthinderivate 398
- Xanthium Strumarium, Heilpflanze von Formosa 22
- Xanthocarotin 539
- Xanthophyll, Chemie 538
- m-Xylol, Erstarrungspunct 301
- o-Xylol, Erstarrungspunct 301
- Ylang-Ylangöl, synthetisches 476
- Yohimbin, Eigenschaften 508
- Yonne s. Seine
- York's Kautschukpflaster 570
- Yorkshire, Tropfquelle bei Knaresborough 822
- Yucca-Arten, amerikanisches Getränk 18
- Yuocassaponin 517
- Zimmt, Nachweis von Verfälschungen 764
- Zimmtaldehyd, Erstarrungspunct 301
- Zimmtöl, Darstellung in China 125
- japanisches 476
  - verfälschtes 449
- Zimmtsäure, Vorkommen in den Harzen 5

- Zimmesäureester 427  
 Zink, Bestimmung in Nahrungsmitteln 724  
 — Empfindlichkeit verschiedener Reactionen 297  
 — unzulässig für Ess- u. Kochgeschirre 822  
 Zinkchlorid, Dissociation 352  
 Zinkoxyd, Prüfung 351, nicht goldhaltig 352  
 Zinksalbe 620  
 Zinksozodol, Prüfung 413  
 Zinksulfat, Werthbestimmung 349  
 Zinn, Gehalt in Conserven 723  
 Zinnchlorürlösung, Prüfung auf Schwefelsäure 340  
 Zinn-Laboratoriumsgefäße 322  
 Zucker, Beschlüsse betr. Untersuchung 740  
 — Nachweis im Zimmt u. Macis 765  
 — ~~neuer~~ mit Rohrzucker übereinstimmender 400  
 Zucker, österreichisch - ungarische, chemische Zusammensetzung 741  
 — Unterschied zwischen Rüben- u. Rohrzucker 740  
 — verfälschter 740  
 Zuckerarten, Bestimmung in Fruchtsäften, Liqueuren, Honig u. s. w. 736  
 — Bestimmung nach verschiedenen Methoden 742 u. f.  
 — Unterscheidung 402  
 Zuckeroouleurersatz, Analyse 739  
 Zuckerrohr, Krankheit 112  
 — Zuckerarten 401  
 Zuckersäfte, Conservirung 741  
 Zuckerwerk, verfälschtes 739  
 Zürich, Berichte der Untersuchungsanstalt 646  
 Zweisäurige Alkohole 362  
 Zwiebelknollen, Farbstoff der Hüllen 130  
 Zygophyllaceae 241







416

201

